

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**Facultad de Ciencias Químicas**



X-53-375117-8

**PROCESADO, SINTERIZACIÓN, ESTABILIDAD Y PROPIEDADES  
DE MATERIALES CERÁMICOS DE CIRCONIA TETRAGONAL  
EN LOS SISTEMAS  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$**

**Memoria presentada por:**

**Francisco CAPEL DEL AGUILA**

**Para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Directores:**

**Dr. Pedro Durán y Dr. Carlos Moure**

**Departamento de Electrocerámica  
INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO**

**Madrid, 1998**







*A Francisco y Luciana, mis padres*

*A Celia y Arancha, mis hijas*

*A Maite, mi esposa*







## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Pedro Durán que, hace ya algún tiempo, me animó a emprender semejante empresa. Desde un principio, su dirección y enfoque del trabajo han sido fundamentales para llevar a cabo la realización de la presente memoria. Han sido muchas horas de enseñanza y trabajo compartidas.

Al Dr. Carlos Moure, codirector de la tesis, por su ayuda en la interpretación de una parte importante de los resultados experimentales y por su buena disponibilidad en tantas ocasiones como he necesitado.

Al Dr. Miguel Alario, del Departamento Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, por aceptar la tutoría de la presente memoria.

Al Dr. Agustín R. González-Elipe y al Dr. Alfonso Caballero, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla por su colaboración en las medidas de espectroscopía de absorción de rayos-X (EXAFS y XANES). Al Dr. J.L. García Fierro por las medidas de XPS, al Dr. M. A. Bañares por las medidas de espectroscopía Raman y al Dr. J. Rubio por las de Infrarrojo. Al Dr. J. Ramón Jurado por las medidas de conductividad eléctrica, realizadas en el departamento de Ingeniería Cerámica y Vidrio de la Universidad de Aveiro, por sus acertadas discusiones de los resultados experimentales.

A todos los compañeros que forman *el Departamento de Electrocerámica*, que siempre me han ayudado en los temas de procesamiento y caracterización.

A D. Juan Luis Baldonero, del Departamento de Microscopía Electrónica de la UCM, por su ayuda y profesionalidad en la observación de las muestras por MET. A D. Francisco Almendros y D. Manuel Rodríguez por su colaboración en una parte importante del trabajo experimental. A D<sup>a</sup> Socorro Benito por su contribución en la determinación de la superficie específica y dilatometría de las distintas muestras, así como a D. J. Avilés en los ensayos de porosimetría. A D. Enrique Díaz por las muchas horas que me ha dedicado para la observación y análisis de las muestras mediante MEB. A D. Guillermo Díaz por la paciencia que ha tenido en los distintos trabajos de fotografía y reprografía, a D. José Avilés, por los trabajos de delineación y a D. Eduardo Morales por el trabajo de rayos-X.

Y, en general, a todos los compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio porque, de una forma u otra, siempre he tenido su colaboración y ayuda.

Este trabajo ha sido soportado por los proyectos: CICYT, MAT 97-0679-C02-01 y CICYT, MAT 94-0871



## -I N D I C E-

<b>1.-INTRODUCCIÓN</b>	<b>17</b>
<b>2.-REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
<b>2.1.-PROPIEDADES BÁSICAS Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA         DE LA CIRCONIA</b>	<b>25</b>
2.1.1.-Estructura cristalina	25
2.1.2.-Estabilización de la circonia	29
2.1.2.1.- <i>Circonia parcialmente estabilizada (PSZ)</i>	30
2.1.2.2.- <i>Circonia cúbica estabilizada (CSZ)</i>	31
2.1.2.3.- <i>Policristales de circonia tetragonal (TZP)</i>	31
2.1.3.-Transformación martensítica desplazativa tetragonal-monoclínica	32
2.1.3.1.- <i>Cambio de forma</i>	32
2.1.3.2.- <i>Naturaleza atérmica de la transformación</i>	33
2.1.3.3.- <i>Reacción no difusiva</i>	35
2.1.4.-Relación transformación-tamaño de partícula y nucleación martensítica de la circonia	36
2.1.5.-Análisis termodinámico del estado final	36
2.1.6.-Nucleación martensítica	38
2.1.7.-Modelos de nucleación	39
2.1.7.1.- <i>Nucleación clásica</i>	39
2.1.7.2.- <i>Nucleación no clásica</i>	41
2.1.8.-Nucleación martensítica en materiales TZP	42

<b>2.2.-MECANISMOS DE REFORZAMIENTO EN MATERIALES CERÁMICOS DE CIRCONIA</b>	<b>44</b>
2.2.1.-Reforzamiento por microfisuración	45
2.2.2.-Reforzamiento por transformación bajo tensión	49
<b>2.3.-MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN TZP</b>	<b>55</b>
2.3.1.-Relación entre microestructura y propiedades mecánicas	55
2.3.2.-Efecto del contenido de $Y_2O_3$ sobre la tenacidad y la resistencia mecánica	58
2.3.3.-Efecto del envejecimiento sobre la estabilidad y propiedades	59
<b>2.4.-EL SISTEMA BINARIO <math>ZrO_2</math>-<math>CeO_2</math></b>	<b>62</b>
2.4.1.-Materiales cerámicos basados en Ce-TZP	62
2.4.2.-Curva tensión deformación	66
2.4.3.-Comportamiento al envejecimiento	67
<b>2.5.-EL SISTEMA BINARIO <math>ZrO_2</math>-<math>TiO_2</math></b>	<b>68</b>
2.5.1.-Materiales cerámicos basados en Ti-TZP	69
<b>2.6.-EL SISTEMA TERNARIO <math>ZrO_2</math>-<math>Y_2O_3</math>-<math>CeO_2</math></b>	<b>71</b>
<b>2.7.-EL SISTEMA BINARIO <math>ZrO_2</math>-<math>Y_2O_3</math></b>	<b>72</b>
<b>2.8.-EL SISTEMA TERNARIO <math>ZrO_2</math>-<math>Y_2O_3</math>-<math>TiO_2</math></b>	<b>72</b>
<b>2.9.REFERENCIAS</b>	<b>75</b>
 <b>3.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TECNICAS</b>	 <b>82</b>
<b>3.1.-PREPARACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS</b>	<b>83</b>
3.1.1.-Método convencional de mezcla de óxidos	83

3.1.2.-Método no convencional por vía química . . . . .	85
3.1.2.1.-Sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ . . . . .	88
3.1.2.2.-Sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . . . . .	90
3.2.-CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS . . . . .	92
3.2.1.Análisis químico . . . . .	92
3.2.2.-Superficie específica (BET) . . . . .	92
3.2.3.-Análisis granulométrico . . . . .	93
3.2.4.-Microscopía electrónica de transmisión (MET) . . . . .	93
3.2.5.-Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	93
3.2.6.Análisis térmico diferencial termogravimétrico . . . . .	94
3.2.7.-Difracción de rayos-X . . . . .	95
3.3.-CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS . . . . .	96
3.3.1.-Porosimetría . . . . .	96
3.3.2.-Sinterización . . . . .	96
3.3.3.-Dilatometría . . . . .	97
3.3.4.-Difracción de rayos-X (DRX) . . . . .	98
3.3.5.-Microscopía óptica de luz reflejada . . . . .	98
3.3.6.-Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	99
3.3.7.-Ensayos de degradación . . . . .	99
3.3.8.-Caracterización química de la superficie mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) . . . . .	100
3.3.9.-Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) . . . . .	102
3.3.9.1.-EXAFS . . . . .	105
3.3.9.2.-XANES . . . . .	106

3.3.10.-Espectroscopía infrarroja (IR) . . . . .	108
3.3.11.-Espectroscopía laser-Raman . . . . .	109
3.3.12.-Caracterización mecánica . . . . .	112
3.3.12.1.-Resistencia mecánica a flexión . . . . .	112
3.3.12.2.-Dureza . . . . .	114
3.3.12.3.-Tenacidad . . . . .	116
3.3.12.4.-Determinación de la relación E/H . . . . .	121
3.3.13.-Espectroscopía de impedancia compleja . . . . .	122
3.3.13.1.-Análisis de los diagramas de impedancia . . . . .	124
3.3.13.2.-Dispositivos para la determinación de la conductividad eléctrica . . . . .	132
3.4.-REFERENCIAS . . . . .	135
4.-RESULTADOS EXPERIMENTALES . . . . .	139
4.1.-EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ . . . . .	141
4.1.1.-Delimitación del campo de existencia de la circonia tetragonal CeTi-TZP . . . . .	143
4.1.2.-Estabilidad de la circonia tetragonal CeTi-TZP con la temperatura . . . . .	147
4.1.3.-Tetragonalidad de la solución sólida CeTi-TZP . . . . .	149
4.1.4.-Evolución microestructural de CeTi-TZP con la temperatura . . . . .	157
4.1.5.-Establecimiento del diagrama de fases ternario en el subsólido . . . . .	169
4.1.6.-Sinterización de materiales basados en CeTi-TZP . . . . .	172
4.1.6.1.-Composiciones ricas en $\text{CeO}_2$ . . . . .	173



4.1.6.2.-Composiciones ricas en $\text{TiO}_2$ . . . . .	186
4.1.6.3.-Composiciones obtenidas por coprecipitación . . . . .	192
4.1.7.-Degradación de la circonia tetragonal CeTi-TZP:	
Estudios mediante XPS . . . . .	199
4.1.7.1.-Circonia tetragonal Ti,Ce-TZP rica en $\text{CeO}_2$ . . . . .	201
4.1.7.2.-Circonia tetragonal Ce,Ti-TZP rica en $\text{TiO}_2$ . . . . .	211
4.1.8.-Comportamiento mecánico . . . . .	221
4.1.8.1.-Composiciones ricas en $\text{CeO}_2$ . . . . .	222
4.1.8.2.-Composiciones ricas en $\text{TiO}_2$ . . . . .	239
4.1.9.-Comportamiento eléctrico . . . . .	245
4.1.9.1.-Conductividad total en aire . . . . .	246
4.1.9.2.-Conductividad total en condiciones reductoras . . . . .	251
4.1.9.3.-Discusión . . . . .	253
4.1.10.-Referencias . . . . .	258
4.2.-EL SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . . . . .	265
4.2.1.-Campo de existencia de la solución sólida de circonia tetragonal en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . . . . .	267
4.2.2.-Preparación de polvos, caracterización y sinterización de materiales en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . . . . .	278
4.2.2.1.-Composiciones $\text{TiO}_2\text{-YTZP}$ a partir de óxidos . . . . .	278
4.2.2.2.-Composiciones $\text{TiO}_2\text{-YTZP}$ obtenidas por precipitación . . . . .	286
4.2.2.3.-Discusión . . . . .	293
4.2.3.-Caracterización estructural de la solución sólida de circonia tetragonal $(\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ . . . . .	295
4.2.3.1.-Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS) . . . . .	295
4.2.3.2.-Espectroscopia infrarroja (IR) . . . . .	305
4.2.3.3.-Espectroscopía Raman . . . . .	308

4.2.3.4.-Estudio tentativo de la posición de los oxígenos y longitudes de enlace en las soluciones sólidas YTZP y $\text{TiO}_2$ -YTZP . . . . .	312
4.2.3.5.-Discusión . . . . .	318
4.2.4.-Comportamiento mecánico . . . . .	325
4.2.4.1.-Composiciones Y-TZP . . . . .	325
4.2.4.2.-Composiciones $x\text{Ti}$ -YTZP . . . . .	328
4.2.4.3.-Discusión . . . . .	335
4.2.5.-Comportamiento eléctrico . . . . .	337
4.2.5.1.-Conductividad eléctrica de circonia tetragonal $x\text{TiO}_2$ -(1-x)YTZP en aire . . . . .	340
4.2.5.2.-Dependencia de la conductividad eléctrica total con la presión parcial de oxígeno . . . . .	348
4.2.5.3.-Discusión . . . . .	351
4.2.6.-Referencias . . . . .	358
 5.-CONCLUSIONES FINALES . . . . .	 365
 5.1.-Sistema $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$ . . . . .	 367
5.2.-Sistema $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .	371

## *Capítulo 1*

# ***INTRODUCCIÓN***



## 1.-INTRODUCCIÓN.

A lo largo de la historia de la Humanidad, el hombre ha utilizado todo tipo de materiales que, la naturaleza primero y el avance científico y tecnológico después, han puesto a su disposición. Desde la Edad de Piedra hasta nuestros días el hombre ha contado con una serie de elementos materiales que en cada época tenían unas posibilidades concretas de aplicación a su entorno cotidiano. Los materiales han constituido pues uno de los pilares del desarrollo de los pueblos. El hombre ha investigado nuevos materiales que ha ido asimilando y aplicando a sus nuevas necesidades, porque como comentaba Wartofsky, *la creación científica no es sino un proceso en íntima y constante relación con las formas de vida social.*

Sin olvidar las mejoras tan notables que han experimentado los materiales convencionales, sin embargo, gracias a las tecnologías de diseño y procesado donde se ha experimentado un auténtico avance científico-técnico ha sido en el desarrollo de los nuevos materiales o **materiales avanzados**. En la pasada década irrumpieron los materiales compuestos debido a su resistencia específica con importantes aplicaciones en los sectores de transporte y defensa y, en la actualidad, el conocimiento de las tecnologías de los materiales avanzados y su posible miniaturización ha provocado una auténtica y continua revolución en el mundo de la información y las comunicaciones, gracias a las elevadas prestaciones de los componentes electrónicos.

Centrándonos en una de las grandes familias que constituyen los materiales avanzados, como es la de *Materiales Cerámicos y Vítreos* por ser el grupo en donde se enmarca la presente memoria, podemos decir que existen, "grosso modo", tres grandes áreas de trabajo: *materiales cerámicos estructurales, materiales electrocerámicos y vidrios especiales.*

Las líneas de mayor interés de estos materiales son, en la actualidad, aquellas relacionadas con los procesos de obtención, las modificaciones y el tratamiento de sus superficies, sus uniones con otros materiales y el desarrollo de nanoestructuras con aplicaciones específicas.

La posibilidad de diseñar el material en vez de seleccionarle entre los disponibles ha marcado una diferencia fundamental en el campo de los materiales. El reto del investigador del próximo siglo será diseñar un material que tenga las propiedades deseadas, mecánicas, ópticas, electrónicas, etc., lo que se denomina hacer materiales *a medida*.

El interés de los materiales estructurales se debe a que presentan, aparte de una gran estabilidad físico-química, buenas propiedades mecánicas. Si bien se habían creado grandes expectativas en la sustitución de los aceros, en algunas de sus aplicaciones, por dichos materiales estructurales se impuso la limitación que presentan en aplicaciones estructurales debido a su fragilidad, dada la naturaleza de sus enlaces de tipo iónico y covalente muy rígidos y direccionales. El descubrimiento por Garvie y col en el año 1975 de los mecanismos de reforzamiento de las matrices cerámicas por la incorporación de elementos microestructurales dio lugar a nuevas vías de investigación con resultados muy positivos.

Los estudios clásicos sobre la circonia y las múltiples aplicaciones que se han desarrollado se han relacionado esencialmente con los sistemas binarios  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ . En la actualidad se han desarrollado, y se siguen estudiando, multitud de nuevos sistemas con otros óxidos como dopantes. La investigación científica de estos materiales se centra, a partir de los diagramas de equilibrio de fases, en el estudio termodinámico de las composiciones, en la elección del procesamiento cerámico adecuado y en la obtención de materiales de gran estabilidad físico-química y con unas prestaciones adecuadas a las futuras aplicaciones.

El objetivo de esta memoria es el estudio de el *procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de materiales cerámicos de circonia tetragonal en los sistemas ternarios  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$* .

Para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  y teniendo en cuenta los límites de existencia de la fase tetragonal establecidos para los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , se han diseñado dos series de composiciones, una serie rica en  $\text{CeO}_2$  a la que se le ha añadido hasta 10 moles %

de  $\text{TiO}_2$  y otra rica en  $\text{TiO}_2$  a la que se le ha añadido hasta 8 moles % de  $\text{CeO}_2$ .

Todos los intentos de obtener materiales estables, a temperatura ambiente, de circonia tetragonal con  $\text{TiO}_2$  han fracasado; sin embargo, recientemente se han realizado algunos intentos, poco rigurosos, sobre la retención de la estructura tetragonal mediante el efecto combinado de  $\text{TiO}_2$  con otro óxido como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

El trabajo realizado hasta hoy en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  es muy limitado y con bastantes discrepancias y, sobre esta base, la presente memoria trata de establecer, con mayor concreción, los límites de solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en la circonia tetragonal Y-TZP (3 moles %). Para ello se ha partido de una circonia tetragonal dopada con óxido de itrio y se le ha añadido hasta un 20 % molar de óxido de titanio.

Las razones por las cuales la circonia tetragonal, siendo metastable, es retenida a temperatura ambiente son todavía objeto de discusión. Para intentar explicar dicho fenómeno hay que tener en cuenta una serie de factores como son : cambio de energía libre de la *transformación tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica*, contenido de vacantes de iones oxígeno, radio catiónico medio y tamaño de grano crítico para la transformación espontánea.

Para la obtención y procesado de los polvos cerámicos se han utilizado dos métodos uno es el clásico de mezcla de óxidos y otro el de la precipitación de cationes a partir de soluciones de alcóxidos, con objeto de dilucidar cual de ellos confiere mejores propiedades a los materiales obtenidos. La caracterización es, por otra parte, muy importante porque permite conocer las principales características físicas que definen sus aplicaciones.

Mediante ensayos dilatométricos se puede conocer el comportamiento en la sinterización de los compactos conformados isostáticamente, determinándose la temperatura de máxima velocidad de densificación, así como las temperaturas de transformación tetragonal-monoclinica  $M_s$  y monoclinica-tetragonal  $A_s$  si las hubiere. La evolución microestructural de las muestras en función de la temperatura se ha seguido mediante MEB.

Y las distintas fases que aparecen junto a la fase tetragonal se han determinado por DRX y análisis EDAX.

Para conseguir en los materiales policristalinos de circonia tetragonal unas propiedades mecánicas significativas es necesario obtener microestructuras homogéneas y libres de cualquier tipo de defectos que actúen como núcleo de tensiones y, por tanto, con posibilidad de generar fisuras.

Desde el punto de vista mecánico los materiales se han caracterizado determinando su resistencia mecánica a flexión y mediante la técnica de indentación estática se ha medido el factor crítico de intensidad de tensiones o tenacidad del material, el módulo de Young y la microdureza Vickers. En materiales cerámicos basados en circonia tetragonal se obtienen valores de tenacidad máximos cuando la metastabilidad de la fase de circonia es tal que la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* puede ser inducida mediante la aplicación de una tensión y no durante el enfriamiento del material por debajo de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica  $M_s$ .

Puesto que la circonia estabilizada en su forma tetragonal o cúbica es un excelente conductor de iones oxígeno debido a una estructura rica en defectos a temperaturas media y alta, otra de las características que se ha tratado de conocer en estos materiales es su comportamiento eléctrico. Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia compleja se ha determinado su conductividad eléctrica a través de una célula electroquímica en aire y en atmósfera controlada ( $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-16}$  Pa).

A pesar de que se conoce bastante bien la influencia de la microestructura sobre la estabilidad o la transformabilidad de la circonia tetragonal sobre la base de la transformación martensítica, el papel desempeñado por el agua en el fenómeno de la degradación no está definido. Por este motivo se ha estudiado en el sistema  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $TiO_2$  el posible mecanismo de degradación, así como la eventual segregación de los óxidos estabilizadores mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, XPS, sobre la superficie



de las muestras una vez envejecidas tanto en aire como en vapor de agua. Para ello se han determinado las energías de enlace de electrones internos así como las relaciones atómicas superficiales (XPS) Ce/Zr y Ti/Zr de las muestras del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$  que, debido al fuerte enriquecimiento en los iones de cerio y titanio, indica que dichos elementos actúan como una barrera protectora frente al ataque por vapor de agua.

Si bien la cristalografía de las estructuras ordenadas de la circonia está bien establecida, la distribución de los entornos atómicos locales de los cationes en las soluciones sólidas de circonia no es muy conocida. Es esta y el ordenamiento de corto alcance lo que nos puede ayudar a conocer el porqué de algunas propiedades como la difusión y la conducción iónica de estos materiales. Haciendo uso de técnicas como las espectroscopías Raman y de absorción de rayos-X (XAS), se ha podido aportar luz a la cristalografía del  $\text{Ti}^{4+}$  en las soluciones sólidas de circonia  $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ .

Mediante el estudio de los espectros XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), se ha podido tener un conocimiento de la valencia del Ti en la solución sólida, tipo de ligando y la geometría del sitio que ocupa dicho catión. Los espectros EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) nos han permitido conocer las distancias interatómicas y el número de coordinación del Ti en la red de circonia tetragonal. Estos datos, junto con los obtenidos de la espectroscopía Raman, nos han llevado a modelizar el comportamiento eléctrico de estos materiales.

Es conocido que la mejor técnica para conocer la estructura promediada de la circonia tetragonal es la difracción de neutrones. Dicha técnica es más sensible a la posición de los iones oxígeno que la difracción de rayos-X y cuando se usa el método de Rietveld en el análisis de datos se obtienen valores muy precisos tanto de la posición de los oxígenos como de los parámetros de red. En el presente trabajo se han determinado las longitudes de enlace O-O, Zr-O<sub>I</sub> y Zr-O<sub>II</sub>, teniendo en cuenta unas relaciones empíricas simples entre los parámetros de red *a* y *c* y los desplazamientos  $\delta$  de los iones oxígeno.



## *Capítulo 2*

### *REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*



## 2.1.-PROPIEDADES BÁSICAS Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN CIRCONIA

### 2.1.1.-ESTRUCTURA CRISTALINA.

El dióxido de circonio o circonia,  $ZrO_2$  pertenece a un grupo de materiales que, al igual que la  $Al_2O_3$  y la  $SiO_2$ , han sido objeto de un número considerable de estudios de carácter fundamental, dando lugar a numerosas aplicaciones tecnológicas. Su descubrimiento fue debido a Hussak, en el año 1892, bajo la forma de *badeleyita* con un 80 y un 90 % de  $ZrO_2$  y como principales impurezas  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  y  $Fe_2O_3$ . En la actualidad se puede obtener como subproducto de la explotación de minerales de cobre y uranio. El volumen más importante de óxido de circonio se produce por tratamiento de las arenas circoníferas que provienen de Australia, y que contienen silicato de circonio denominado comúnmente *circón* ( $ZrSiO_4$ ). El óxido de circonio, relativamente puro, con un contenido en hafnia  $< 2\%$ , se encuentra en la naturaleza en forma de partículas alargadas ( $> 1mm$ ) de fase monoclinica, las cuales se han formado durante largos periodos de tiempo por disolución hidrotermal y precipitación. El óxido de circonio puro presenta cuatro formas polimórficas: *cúbica* (*c*), *tetragonal* (*t*), *monoclinica* (*m*) y *ortorómbica* (*o*), de la misma o similar composición química, en función de la temperatura, la presión y de la estequiometría de la muestra.

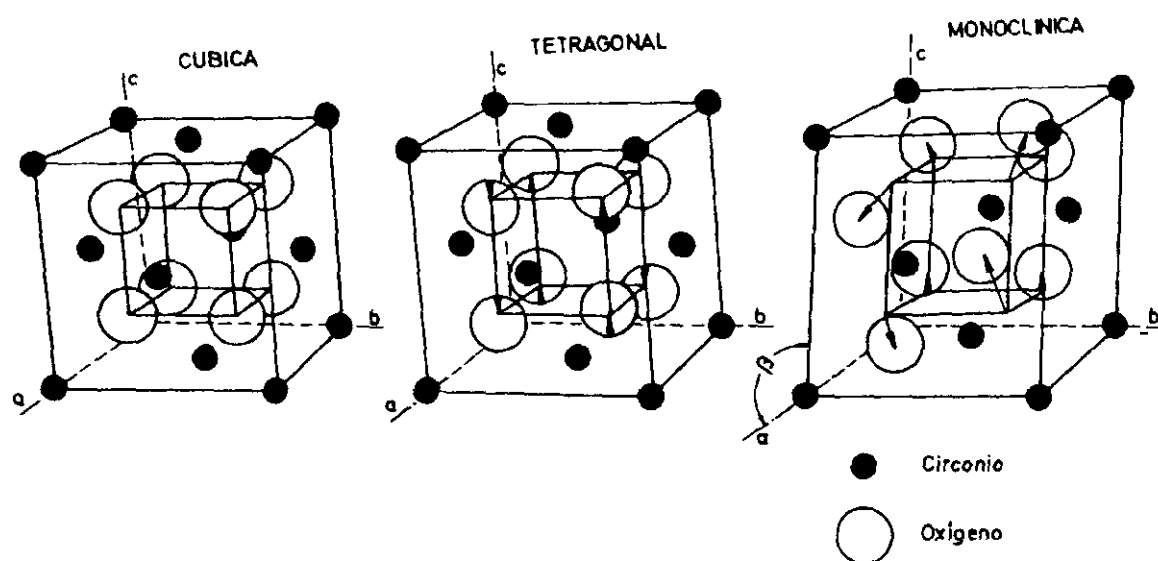


Fig.2.1.1.-Estructuras cúbica, tetragonal y monoclinica de la circonia.<sup>1</sup>

En la figura 2.1.1 se representan las tres estructuras cristalinas más conocidas de la circonia y en la figura 2.1.2 los grupos atómicos y distancias interatómicas de dichas estructuras cristalinas.

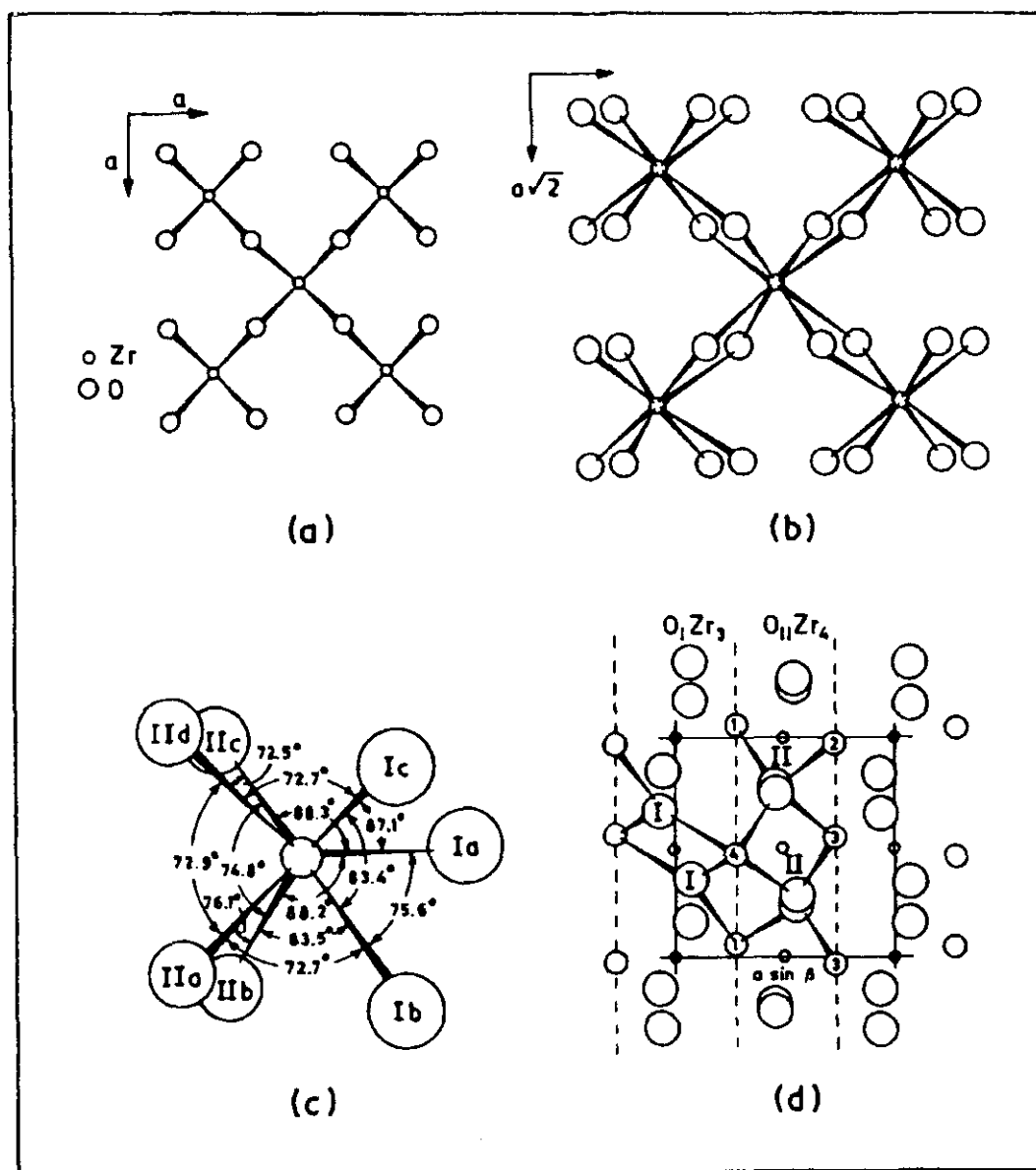


Fig.2.1.2.-Distribución de grupos atómicos en las estructuras cristalinas de  $\text{ZrO}_2$ :

- Proyección de una capa de los grupos  $\text{ZrO}_4$  en c- $\text{ZrO}_2$  sobre el plano (100)
- Proyección de la capa de los grupos  $\text{ZrO}_4$  sobre el plano de t- $\text{ZrO}_2$
- Ángulos y distancias interatómicas en el poliedro de coordinación  $\text{ZrO}_7$  de m- $\text{ZrO}_2$
- Proyección de la estructura cristalina de m- $\text{ZrO}_2$  a lo largo del eje  $c_m$  mostrando las capas de  $\text{O}_1\text{Zr}_3$  y  $\text{O}_{11}\text{Zr}_4$

La circonia también se puede encontrar, como ya se ha comentado, en fase ortorrómbica a altas presiones, tal y como muestra la figura 2.1.3. Las cuatro formas polimórficas mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita.

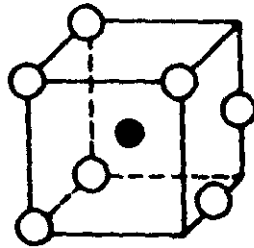


Fig.2.1.3.-Estructura ortorrómbica de la circonia.<sup>3</sup>

En la figura 2.1.4 aparecen los patrones de difracción de RX de los cuatro polimorfos de la circonia.<sup>3</sup>

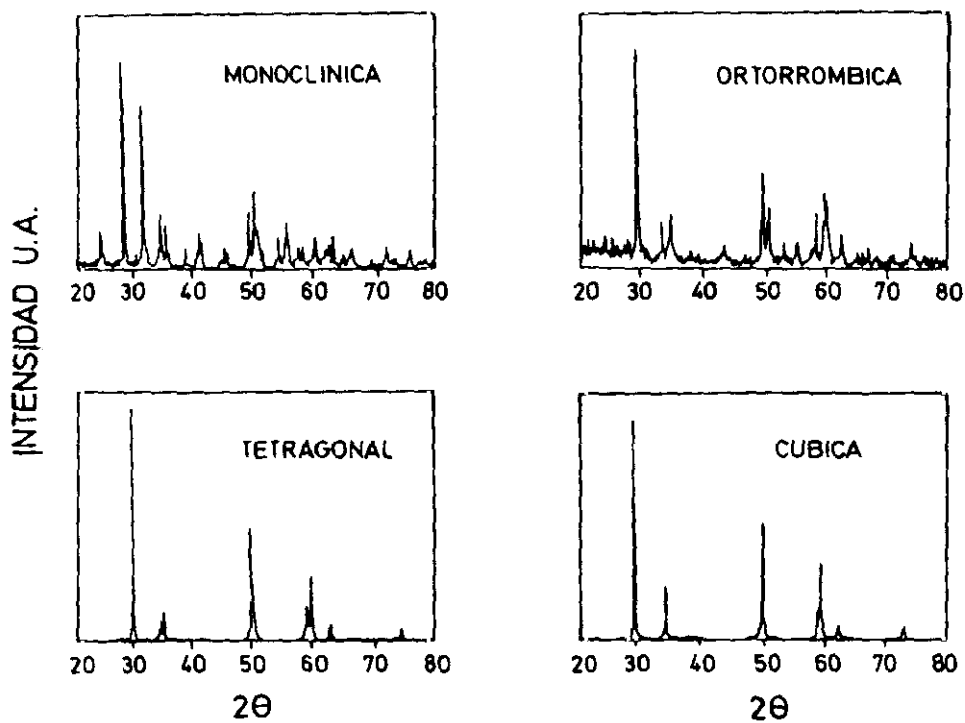


Fig.2.1.4.-Patrones de difracción de rayos-X de los polimorfos de la circonia.<sup>3</sup>

Los primeros trabajos sobre la circonia pura se dedicaron principalmente al estudio de su estructura cristalina y del diagrama de fases en equilibrio. En el año 1929 Ruff y col.<sup>4,5</sup> establecieron que la fase estable de la circonia pura a temperatura ambiente aparecía en el sistema monoclinico. Pusieron de manifiesto la transformación: **monoclínica**  $\rightleftharpoons$  **tetragonal** que se produce a una temperatura de 1170°C, acompañada de una variación de volumen del orden de un 4% que se manifiesta por una anomalía en la curva de dilatación y, más genéricamente, por una fragilización de la estructura. Este cambio de fase ha sido estudiado posteriormente de forma extensa por varios autores,<sup>6-8</sup> describiendo dicha transformación como de naturaleza *martensítica*, por su semejanza con lo que ocurre en determinados metales. Las dos fases implicadas en la transformación son de características cristalinas similares, y solo hace falta un desplazamiento mínimo de las especies químicas para que se produzca la transformación.

La transformación de fase *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* en la circonia es reversible termodinámicamente, con fuerte histéresis entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento<sup>9</sup> motivo por el cual es imposible mantener la fase tetragonal a la temperatura ambiente.

La *fase cúbica*, con estructura cristalina tipo fluorita, aparece a una temperatura superior a 2370°C y es estable hasta la fusión de la circonia a 2680°C. Esta fase fué puesta de manifiesto en principio por Smith y Cline,<sup>10</sup> apoyándose en estudios de difracción de rayos-X a alta temperatura y, posteriormente, confirmada por otros autores.<sup>11,12</sup> En esta fase el circonio está coordinado por ocho oxígenos equidistantes y cada oxígeno está tetraédricamente coordinado por cuatro circonios. La existencia de circonia cúbica pura estequiométrica ha sido cuestionada por varios investigadores, considerando que solo es posible obtenerla por la introducción de vacantes. Las dimensiones de la celdilla unidad son  $a_0 = 5.124 \text{ \AA}$ .

La *fase tetragonal* es estable entre 1170 y 2370°C. El circonio está rodeado por ocho oxígenos, cuatro a distancia de 0.2455 nm y los otros cuatro a 0.2065 nm.

Esta fase es el resultado de un cambio de coordinación 7 a otro de coordinación 8. Para ello tiene que darse una pequeña reordenación de los oxígenos que dan paso a un cuarto átomo que queda casi en el mismo plano, pero localizado a una distancia de 3.76 Å con



respecto al ión circonio, dando lugar con ello a una orientación más simétrica. Las dimensiones de la celdilla unidad son  $a_0 = 5.094 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 5.177 \text{ \AA}$  con una relación axial  $c/a$ , próxima a la unidad.

La *fase monoclinica* es estable por debajo de  $1170^\circ\text{C}$ . En su estructura el átomo de Zr está en coordinación siete con la subred de oxígenos (coordinación ocho en la estructura  $\text{CaF}_2$ ). Esta coordinación puede visualizarse como la superposición de átomos de oxígeno en los planos  $\{001\}$  por encima y por debajo de átomos Zr en el interior de un cubo. Unos átomos de oxígeno estarían coordinados tetraédricamente en el cubo, mientras que en el plano superior lo harían de forma triangular. Los átomos de oxígeno, coordinados tetraédricamente, están a una distancia de  $2.26 \text{ \AA}$  del Zr mientras que los coordinados triangularmente están a  $2.04 \text{ \AA}$ . Los valores de la celdilla unidad son:  $a_0 = 5.156 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5.191 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.304 \text{ \AA}$  y  $\beta = 98.9^\circ$ .

El fuerte carácter covalente de la interacción Zr-O hace poco probable la adopción de la estructura fluorita en coordinación ocho. Esto es debido al pequeño radio iónico del catión  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ). Como consecuencia de ello tenemos una coordinación siete del enlace Zr-O en la fase  $m\text{-ZrO}_2$ . De igual forma ocurre en las fases cúbica y ortorrómbica.

Para que la fase  $c\text{-ZrO}_2$ , con estructura fluorita, tenga la misma composición que las fases  $m$  y  $o\text{-ZrO}_2$ , es necesario que se generen vacantes de oxígeno para que a su vez preserven el equilibrio de carga eléctrica del cristal.

### 2.1.2.-ESTABILIZACIÓN DE LA CIRCONIA.

Para evitar el deterioro de la circonia pura, como consecuencia del aumento de volumen asociado a la transformación espontánea de fase durante el enfriamiento, se ha empleado la adición másica de óxidos modificadores tipo  $M^I\text{O}$  o  $M_2^{II}\text{O}_3$ , siendo  $M^I = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $M^{II} = \text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  y tierras raras, dado que los radios iónicos de los óxidos de sustitución son muy parecidos a los del ión metálico del óxido de circonio. Además, forman solución sólida con ellos estabilizando, a temperatura ambiente, aquellas fases que existen a alta temperatura como son, las fases *tetragonal* y *cúbica*. Hay muchos elementos en la Tabla Periódica que satisfacen el criterio de radio iónico, pero muy pocos presentan

suficiente solubilidad en el estado sólido.

Existen otros factores que contribuyen a la estabilidad de la fase cúbica relacionados con el desarrollo del *incremento del enlace covalente y la generación de vacantes oxígeno suficientes* como para acomodar la geometría octacoordenada de los lugares de los oxígenos.

Algunos estudios han demostrado que la fase fluorita es en realidad metaestable a baja temperatura. Su desestabilización se pone de manifiesto a una velocidad muy lenta debido a un bajo coeficiente de difusión de los cationes, dando lugar a la aparición de fases intermedias como son, por ejemplo,  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ <sup>13,14</sup> y  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ <sup>15,16</sup>

#### **2.1.2.1.-Circonia parcialmente estabilizada PSZ.**

La estabilización parcial de la circonia permite alcanzar unas propiedades mecánicas notables. Esto último es, paradójicamente, la consecuencia "*aparentemente nefasta*" de la mencionada transformación *tetragonal*  $\rightleftharpoons$  *monoclínica*.

Garvie y col<sup>17</sup> fueron los primeros en demostrar que se podía aprovechar dicha transformación para aumentar la resistencia mecánica y la tenacidad de los materiales cerámicos de circonia. Con pequeñas cantidades de dopante, del orden de 3 mol %, se obtuvo una circonia parcialmente estabilizada PSZ (*Partially Stabilized Zirconia*), constituida por una fase cúbica que contenía precipitados de 0.2  $\mu\text{m}$ , de estructura tetragonal. Dichos precipitados son susceptibles de evolucionar hacia el estado monoclínico por efecto de las tensiones asociadas a la propagación de una fisura.

El aumento de volumen, asociado a esta transformación, desarrolla fuerzas a compresión sobre las superficies libres de la fisura deteniendo su avance y, por tanto, aumentando la tenacidad del material. En una microestructura parcialmente estabilizada sólo una proporción de cristales está en fase cúbica estable, el resto se transforma a las fases monoclínica y tetragonal, por encima y por debajo de la temperatura de transformación.

Los valores de resistencia mecánica a la rotura de las circonias parcialmente estabilizadas pueden sobrepasar los 2000 MPa. También presentan una buena tenacidad. Sin embargo, estas características mecánicas se ven fuertemente afectadas cuando la temperatura se eleva a valores donde la fase tetragonal es estable (1100°C).

### 2.1.2.2.-Circonia cúbica estabilizada CSZ.

Según el tipo de óxido de sustitución y la cantidad añadida también es posible obtener una estabilización total, FSZ (*Fully Stabilized Zirconia*), siendo toda la estructura cúbica desde la temperatura ambiente hasta la de fusión. Estos materiales se empezaron a desarrollar a partir de la 2ª Guerra Mundial, sin embargo, su uso se limitó a procesos de alta temperatura debido a que presentaban unas características mecánicas, tanto del módulo de rotura como de su resistencia al choque térmico, inferiores a las de la alúmina sinterizada. Posteriormente estos materiales, en función del óxido adicionado, se han podido aplicar a otros procesos distintos ya que sus propiedades han cambiado radicalmente.<sup>18</sup>

### 2.1.2.3.-Policristales de circonia tetragonal TZP.

También es posible obtener policristales de circonia tetragonal para concentraciones pequeñas de dopante, TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*). Son materiales *monofásicos policristalinos* de grano muy pequeño y corresponden, fundamentalmente, al sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , aunque también se preparan a partir de otros sistemas como  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

La idea de fabricar materiales TZP fué debida a Gupta y col.<sup>19</sup> Usaron polvos muy finos ( $< 1\mu\text{m}$ ) y estabilizados ya que es una de las condiciones necesarias para obtener materiales con buenas propiedades mecánicas. Emplearon cantidades de óxido de itrio no especificadas y otras tierras raras como aditivos. Se utilizaron procesos de química húmeda y temperaturas de sinterización comprendidas entre 1300 y 1500°C, obteniéndose resistencias mecánicas del orden de 600-900 MPa. Cuando la temperatura de sinterización aumenta disminuye la resistencia mecánica, debido al desarrollo de una capa transformada en la superficie.

Desde el punto de vista estructural, la introducción de óxidos dopantes del tipo  $\text{M}^{\text{I}}\text{O}$  o  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{O}_3$  da lugar, con objeto de mantener el equilibrio de cargas, a vacantes de oxígeno  $\text{V}_\text{O}$  proporcionales al contenido de óxido dopante.<sup>20</sup> Este mecanismo confiere a la circonia estabilizada una cierta conductividad iónica.

### 2.1.3.-TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA DESPLAZATIVA TETRAGONAL → MONOCLÍNICA

El nombre *martensita*, en honor al científico alemán *Martens*, fué usado para designar microconstituyentes duros encontrados en los aceros templados. Desde entonces otros materiales presentan el mismo tipo de transformación de fase en estado sólido conocida como *transformación martensítica*. También se denomina transformación de cizalla o desplazativa. Al estudiar una transformación de fase en estado sólido hay que considerar una serie de aspectos tales como: *termodinámicos, cinéticos, crecimiento de nucleos, morfología, cristaloquímica*, entre otros. La transformación martensítica es la más distinguible de otros cambios de fase en estado sólido sobre la base de sus características cristalográficas<sup>21</sup>.

La transformación tetragonal-monoclínica se produce, como ya se ha mencionado, con una expansión de volumen aproximado de un 4% y un desplazamiento por cizalla del 8%. Las transformaciones martensíticas son usualmente *adifusionales*, ocurren *atérmicamente* e implican un *cambio de forma*. Esta última característica se cita normalmente como la característica principal de las reacciones martensíticas, entre otras cosas, porque contribuye al reforzamiento por transformación de los materiales cerámicos.<sup>22</sup>

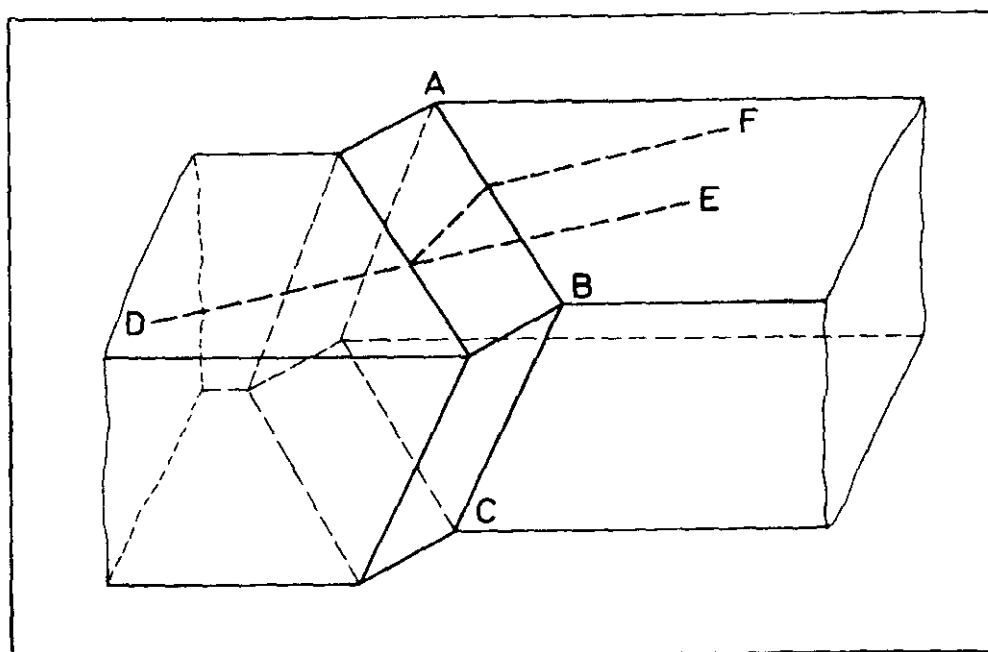
#### 2.1.3.1.-Cambio de forma

El criterio experimental más adecuado para reconocer lo que ocurre en las reacciones martensíticas es el cambio de forma. La transición está acompañada de la cizalladura de un determinado volumen de material, dando lugar a un cambio de forma. Este cambio implica que las regiones de la fase resultante permanecen esencialmente coherentes con la fase patrón.

En todas las reacciones martensíticas, una superficie originariamente pulida y plana permanece plana en la región transformada, pero se inclina sobre sus líneas de intersección con el *plano hábito*. La deformación macroscópica relacionada con la formación de un plano de martensita se cree que es una cizalladura paralela al plano hábito más una tracción simple (uniaxial) o deformación compresiva perpendicular a dicho plano.<sup>22</sup> El desplazamiento presenta un cambio estructural coordinado y una deformación con un plano invariante de tensión. Esto implica la formación de una interfase común entre la matriz y la estructura que

se forma. Esta interfase o *plano hábito*, tal y como aparece en la figura 2.1.5, no rota ni se distorsiona en el espacio, es decir, ocurre de una manera irracional ya que la nucleación cristalográfica no se puede expresar en términos de simples índices de Miller.

En la transformación martensítica, para acomodar el cambio de forma y el de energía del sistema, los granos se acoplan entre sí mediante maclas.



**Fig.2.1.5.-** Representación esquemática del plano invariante de tensión deformación, característico de la formación de martensita. La línea recta inicial DE es desplazada a la posición DF cuando se forma la plaqueta de martensita con plano hábito ABC. Dicho plano ABC permanece sin rotar ni distorsionarse (invariante) como consecuencia de la transformación martensítica.<sup>23</sup>

### 2.1.3.2.-Naturaleza atómica de la transformación

Las reacciones martensíticas ocurren normalmente, aunque no siempre, cuando la temperatura está cambiando. Dicho comportamiento es debido a que los cambios de forma y de volumen, asociados con el cambio en la estructura cristalina, dan lugar a grandes deformaciones, las cuales, por la naturaleza no difusiva de la transformación, no son

mitigadas mediante la migración de átomos. El incremento de la energía de deformación que se produce se opone al progreso de la transición, causando su detención cuando aún está incompleta. De ahí que solo unos pocos núcleos son activos a una determinada temperatura.

Para que la reacción prosiga se requiere una gran fuerza impulsora, la cual viene de un prolongado enfriamiento, hasta alcanzar un nuevo balance y así sucesivamente. En la transformación martensítica los núcleos crecen sin necesidad de una activación térmica. Pero ello es independiente del tiempo y solo depende de la temperatura. Debido a este comportamiento atérmico, la transformación *tetragonal*  $\rightleftharpoons$  *monoclínica* puede ocurrir en un intervalo considerable de temperatura, dando lugar a un pronunciado ciclo de histéresis térmico<sup>24</sup> (figura 2.1.6). Garvie<sup>25</sup> sugirió que la deformación producida por el acoplamiento de un dominio monoclínico en una matriz tetragonal no es la misma que en sentido inverso. Esta argumentación fue rechazada por Heuer y col.,<sup>26</sup> que adujeron que dicha deformación no depende de la dirección de la transformación.

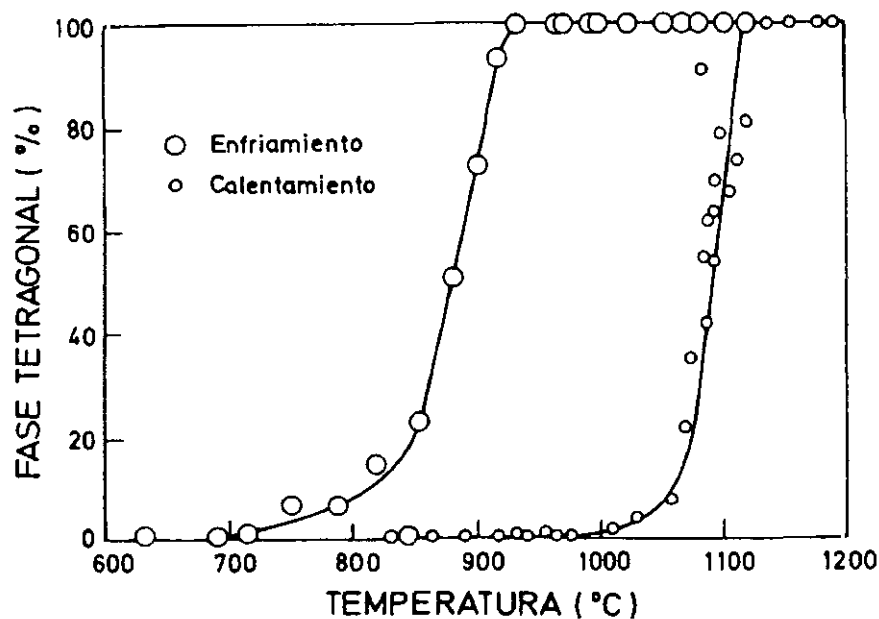


Fig.2.1.6.-Histéresis térmica a través de la transformación tetragonal-monoclínica.<sup>23</sup>

La energía de deformación adicional explica por qué la transformación tiene un grado de libertad extra, el cual se evidencia por el hecho de que la transformación ocurre en un rango de temperatura y no a una temperatura determinada.

La deformación plástica que se produce en la transformación suele ir acompañada de desplazamientos, tipo cizalla, en el plano frontera de ambas fases. Y dado que estos procesos liberan parte de la deformación, es posible que el balance energético se haya alterado lo suficiente para que la reacción no sea reversible a la misma temperatura, dando explicación a la histéresis característica (enfriamiento-calentamiento) de este tipo de transformación.

La transformación es un movimiento cooperativo de muchos átomos al mismo tiempo y tal movimiento se propaga a través del cristal con las propiedades de una onda elástica. Cuando ha sido posible medir la velocidad de una transformación martensítica se han encontrado valores del orden de un tercio de la velocidad del sonido.<sup>27</sup>

La transformación martensítica comienza, como veremos más adelante (fig.2.2.3), de forma invariable en el enfriamiento a una temperatura característica,  $M_s$  ) y se completa cuando la temperatura baja a  $M_f$ . Si no ocurren reacciones, la transformación inversa comienza en  $A_s$  y se completa en  $A_f$ . La temperatura de transformación hipotética, libre de tensiones,  $T_0$  es, aproximadamente, igual a  $(M_s + A_f)/2$ . Si hay deformaciones plásticas o elásticas, la transformación puede empezar a una temperatura distinta,  $M_d$ .

### 2.1.3.3.-Reacción no difusiva.

El que la transformación sea *no difusiva* implica que el cambio de estructura tiene lugar mediante un proceso no difusivo de los iones que conlleva el aumento de volumen y, por consiguiente, de la energía de deformación del sistema. Debido a esto una vez iniciada la transformación no es necesario un nuevo aporte de energía, realizándose de forma independiente de cualquier variación de temperatura. El movimiento de los átomos es inferior a una distancia interatómica, es decir, que la nueva estructura cristalina es una versión distorsionada de la anterior.

Muchas reacciones martensíticas ocurren a temperaturas bajas, incluso cerca del cero absoluto. Durante la formación de martensita a esas temperaturas la difusión no es necesaria y la energía de activación para el crecimiento martensítico es cero. En ausencia de difusión,

el movimiento atómico necesita ser coordinado y ordenado teniendo en cuenta que los átomos tienen los mismos vecinos, tanto en la fase resultante como en la patrón. De ahí que, en las transformaciones martensíticas, ni la fase matriz ni la resultante cambian de composición.<sup>27</sup>

#### **2.1.4.-RELACIÓN TRANSFORMACIÓN-TAMAÑO DE PARTÍCULA Y NUCLEACIÓN MARTENSÍTICA DE LA CIRCONIA.**

La extensión de la transformación martensítica depende, en muchos casos, del tamaño de las partículas o de los granos. Así, el proceso de transformación se puede retardar o, incluso, inhibir si el tamaño de grano se reduce por debajo de un tamaño crítico que, a su vez, depende de otros factores como la composición, morfología de los granos y de la historia térmica. Por ello, la relación entre el tamaño crítico de partícula y la transformación espontánea se ha intentado explicar mediante planteamientos termodinámicos y mecanismos de nucleación.

#### **2.1.5.-ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL ESTADO FINAL.**

Lange<sup>28</sup> supuso que, para explicar la correlación entre tamaño de partícula y nucleación martensítica en el  $\text{ZrO}_2$ , el término de energía de deformación varía con el tamaño de partícula. Considerando que el incremento de energía libre  $\Delta G_{t \rightarrow m}$  entre los estados tetragonal y monoclinico por unidad de material transformado es:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G^{\circ} + \Delta U_{SE} + \Delta U_s$$

siendo:

$\Delta G^{\circ}$ , energía libre.

$\Delta U_{SE}$ , energía de deformación asociada con la partícula transformada  
y la matriz circundante.

$\Delta U_s$ , cambio de energía relacionado con la superficie de la inclusión.

La condición para la transformación es que  $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$ .



Teniendo en cuenta que  $\Delta U_s$  en la ecuación anterior está relacionada con el tamaño del volumen transformado, el cambio de energía superficial por unidad de volumen  $V$  de una inclusión esférica transformada se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta U_s = \frac{A_m \gamma_m - A_i \gamma_i}{V} = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_i)}{D}$$

siendo:

- $A_m, A_i$ , áreas superficiales interfaciales
- $\gamma_m, \gamma_i$ , energías superficiales interfaciales específicas de los estados transformado y no transformado
- $V$ , volumen transformado ( $V = \pi D^3/6$ )
- $D$ , diámetro de la inclusión transformada
- $g_s$ , relación  $A_i/A_m$ .

Asumiendo un tamaño crítico de partícula  $D_c$  por encima del cual se satisfacen las condiciones de transformación, es decir ( $\Delta G_{i \rightarrow m} \leq 0$ ), se obtiene la siguiente ecuación:

$$D \geq D_c = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_i)}{[|\Delta G^c| - \Delta U_{SE}]}$$

En sus planteamientos, Lange<sup>28</sup> también consideraba el microcraqueado y el maclado como mecanismos posibles para disipar el constreñimiento asociado con los cambios de forma y de volumen, disminuyendo la energía de deformación asociada con la transformación. Considerando la condición básica para la transformación, es decir  $\Delta G_{i \rightarrow m} \leq 0$ , también obtenía un tamaño crítico de partícula para situaciones donde el microcraqueo, maclado o ambos a la vez ocurrian durante la transformación.

Si bien el análisis termodinámico usado por Lange<sup>28</sup> mostraba algunas veces una buena correlación entre los valores de tamaño crítico de partícula, tanto calculado como

experimental,<sup>29-31</sup> sin embargo, el planteamiento no explica la naturaleza de la transformación puesto que considera solamente la forma tetragonal y el estado final de la fase transformada, es decir, la forma monoclinica. Además, tampoco aporta una explicación satisfactoria sobre la dependencia fundamental de la transformación respecto del tamaño de partícula.<sup>32</sup> Así, por ejemplo, las maclas observadas en la estructura final son claramente el resultado de una post-transformación durante el reagrupamiento de los granos, en vez de un efecto directamente relacionado con los orígenes de la nucleación. En el estado final las microestructuras, a menudo, varían sustancialmente de partícula a partícula debido a diferencias en compresiones locales, pero no necesariamente como consecuencia de diferencias en los mecanismos de la transformación.<sup>32</sup>

Heuer<sup>26</sup> y Cheer presentaron unos resultados que eran inconsistentes con los argumentos de energía de deformación. Mostraban que la temperatura de comienzo ( $M_s$ ) de la transformación *tetragonal-monoclinica* de partículas intragranulares disminuía después de un recocido a 1500°C durante 33 h en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8% vol-ZrO<sub>2</sub>, sin cambios apreciables en el tamaño de partícula, forma, localización o distribución. Considerando el planteamiento de la energía de deformación, no debería haberse producido ningún cambio en la temperatura  $M_s$ . Otros resultados, que también estaban en desacuerdo con el planteamiento termodinámico de estado final de Lange<sup>28</sup>, fueron aportados por Chen y Chiao.<sup>33,34</sup> Estos autores partían de un compuesto metal-cerámico Cu-ZrO<sub>2</sub> preparado por oxidación interna de una aleación de Cu-Zr y encontraron que, partículas esféricas de circonia tetragonal ( $d \approx 40-70$  nm) formadas por encima de 900°C, permanecían sin transformar a 4.2°K, aún después de la distribución completa del Cu en la matriz.

#### 2.1.6.-NUCLEACIÓN MARTENSÍTICA.

Para explicar los efectos del tamaño de partícula sobre la estabilización de la fase tetragonal, Gupta y Anderson<sup>35</sup> proponían la existencia de embriones martensíticos precursores, los cuales podían haberse formado a alta temperatura y congelados durante el enfriamiento, o también la existencia de defectos o dislocaciones. Sin embargo, cuando se calculó el tamaño del embrión requerido para que se produjera nucleación ( $\sim 3.5 \times 10^7$  celdillas unidad) surgieron algunas dudas, ya que un defecto de este tamaño que pudiese

funcionar como embrión martensítico no ha podido detectarse mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

### 2.1.7.-MODELOS DE NUCLEACIÓN.

Un análisis detallado de la transformación martensítica mediante modelos de nucleación clásico y no clásico ha sido aportado por Heuer y Ruhle.<sup>32,36,37</sup>

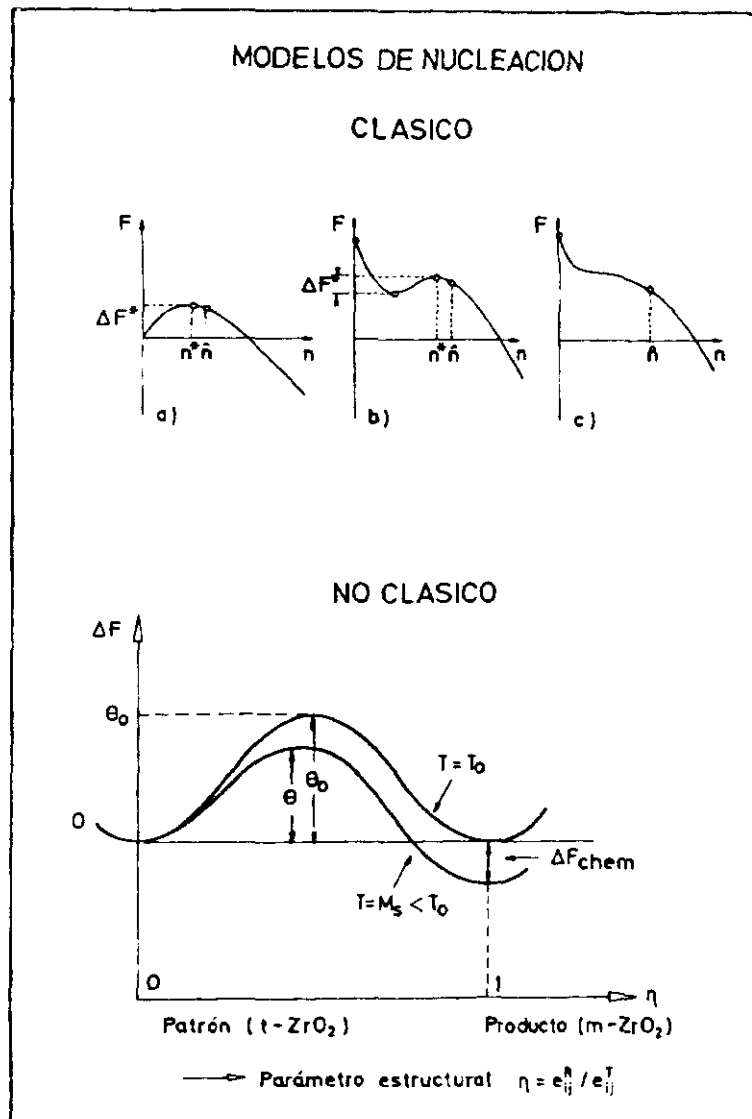
Se han desarrollado diferentes modelos de nucleación de productos martensíticos, relacionados con distintos caminos, que pueden seguirse para conseguir un núcleo estable. El camino para la nucleación clásica requiere un núcleo exactamente de la misma estructura que el producto martensítico, incluso un tamaño de núcleo más pequeño. La estructura del núcleo puede ser caracterizada por un parámetro estructural  $\eta$ , tal que  $\eta = 0$  representa la fase patrón y  $\eta = 1$  la fase martensítica. La nucleación mediante caminos no clásicos sigue un cambio continuo estructural de la fase patrón a la fase final en una pequeña pero finita región, hasta alcanzar un núcleo de fase martensítica de tamaño crítico.

Las teorías de la nucleación para vías clásicas y no clásicas se han desarrollado para procesos sin defectos (nucleación homogénea) y para procesos con defectos (nucleación heterogénea). En la figura 2.1.7 se representan ambos modelos de nucleación.

#### 2.1.7.1.-Nucleación clásica.

Las curvas del modelo clásico de nucleación representan la energía libre frente al tamaño del núcleo,  $[F(n)]$  para diferentes tipos de núcleos. En figura 2.1.7a, se representa la nucleación homogénea en la cual se necesita superar una alta barrera de nucleación  $\Delta F^*$ , que es prácticamente inalcanzable. Para la nucleación clásica heterogénea, la energía de superficie y/o la energía de deformación de los núcleos críticos son reducidas y, por tanto, solo se necesita superar una pequeña barrera de nucleación activada térmicamente, tal y como se representa en la figura 2.1.7b. En el apartado c de dicha figura se muestra el caso límite de la nucleación heterogénea clásica. En este caso la interacción entre el núcleo y defecto es tan grande que  $\Delta F^* = 0$ , es decir es posible la nucleación sin barreras. La velocidad de llegada de átomos adicionales a  $\bar{n}$  está controlada solo por la velocidad de la interfase. El

término  $n^*$  representa el tamaño del núcleo con igual probabilidad de crecimiento y decrecimiento y  $\bar{n}$  es el tamaño del núcleo operacional que tiene probabilidad cero de decrecer.



$e_{ij}^T$ , deformación de la transformación martensítica no costreñida

$e_{ij}^R$ , deformación sobre el núcleo de tamaño  $n$

Fig. 2.1.7.- Modelos de nucleación.<sup>37</sup>

### 2.1.7.2.-Nucleación no clásica

Como ya se ha mencionado, en este modelo de nucleación, la energía libre da lugar a una secuencia continua de estados a lo largo de la reacción. Hay una distorsión continua local de la fase patrón dentro de los productos de martensita mientras  $\eta$  va de 0 a 1.

En el modelo no clásico (figura 2.1.7) se representa la energía libre  $\Delta F$  frente al parámetro  $\eta$  para  $T = T_0$  y para  $T = M_s$ . ( $T_0$ , representa la temperatura donde la fase patrón posee la energía libre necesaria para superar la barrera de nucleación). Las dos estructuras, patrón y martensita, están separadas por una barrera de energía  $\Phi_0$ . Esta barrera no es idéntica a la nucleación homogénea  $\Delta F^*$ .

Para temperaturas  $T < M_s$  (correspondientes a una fuerza química finita  $\Delta F_{\text{chem}}$ ), las regiones de fases patrón con estructuras intermedias (embriones deformados) pueden encontrarse ellos mismos después de un tamaño crítico  $n$ , y dan lugar a una nucleación espontánea. Los embriones deformados pueden estar presentes en los defectos o en las regiones de altas concentraciones de tensiones.

Los parámetros más importantes que controlan la nucleación de la transformación  $t \rightarrow m$  de partículas  $t\text{-ZrO}_2$  confinadas en una matriz de  $\text{ZrO}_2$  son el tamaño y la forma de la partícula, la estructura de la interfase entre la matriz y la partícula y la química del sistema. Sin embargo, es difícil estudiar la influencia de los diferentes parámetros de forma independiente. Hay estudios basados en el grado de coherencia de la interfase  $t\text{-ZrO}_2$ /matriz.

El comportamiento a la transformación de pequeñas partículas puede representarse mediante diagramas de velocidad de reacción, mostrando los cambios de la energía libre de Helmholtz en función del volumen transformado, tal y como aparece en la figura 2.1.8. El valor exacto de  $\Delta F^*$  depende de los defectos que puedan estar presentes y del estado de tensiones de la partícula. Como resultado de la transformación, el cambio de energía libre puede fluctuar debido a los procesos de acomodación tales como maclado o formación variable hasta que la partícula esté totalmente transformada.<sup>37</sup> En dicha figura se puede apreciar que la transformación está gobernada por dos parámetros:

- a) Nucleación, clásica o no clásica, la cual es acompañada por cualquier proceso que siga la barrera de energía libre  $\Delta F^*$  para ser sobrepasada.

- b) El cambio de energía libre total de la partícula de  $\text{ZrO}_2$  confinada durante la transformación  $\Delta F = F_{\text{mon}} - F_{\text{tet}}$ . Dicha magnitud,  $\Delta F$  es la que determina el incremento en tenacidad.<sup>38</sup>

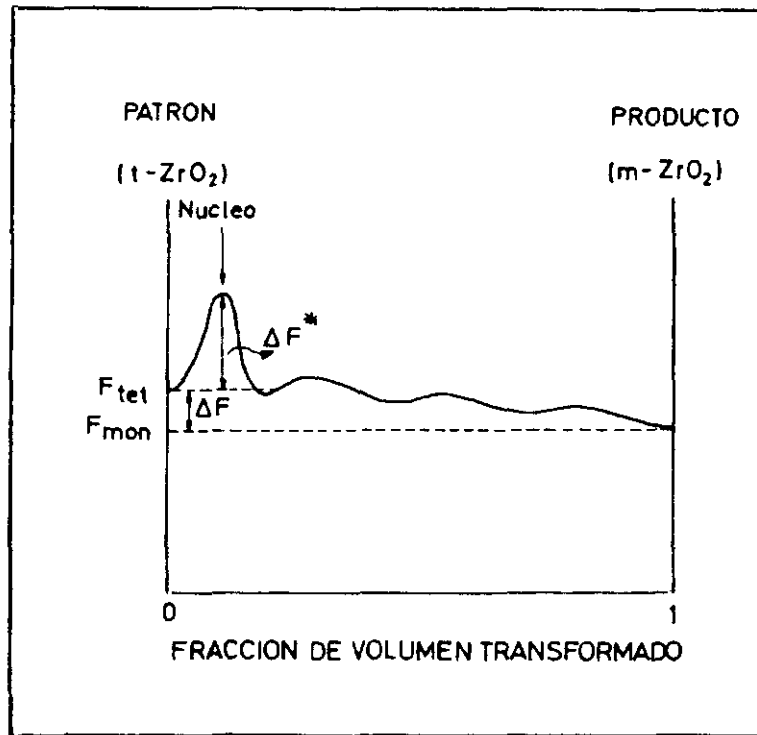


Fig.2.1.8.-Energía libre en función de la fracción de volumen transformado.<sup>37</sup>

### 2.1.8.-NUCLEACIÓN MARTENSÍTICA EN MATERIALES TZP.

Heuer y Ruhle,<sup>36</sup> basándose en observaciones mediante MET, verificaron que la nucleación ocurría preferencialmente en los bordes de grano y en las esquinas de los mismos debido a que allí era donde se concentraban las tensiones. Por otra parte, sugerían que las tensiones próximas a dislocaciones aisladas o bordes con pequeño ángulo u otros defectos que, normalmente, están presentes en materiales cerámicos de Y-TZP no pueden actuar como embriones para la nucleación. También consideraron que, debido a que la fase en bordes de grano es amorfa, las dislocaciones, allí presentes, no son de gran importancia para la nucleación.<sup>36,39</sup>

Teniendo en cuenta diversas observaciones de diferentes trabajos en relación con la nucleación martensítica en materiales de TZP, se pueden hacer las siguientes consideraciones:

a) la dificultad para conseguir un volumen crítico tensionado disminuye conforme aumenta el tamaño de grano. Cuanto más pequeño es el tamaño de grano más difícil será encontrar sitios favorables para la nucleación. Por lo tanto, de acuerdo con este planteamiento, se establece que debe existir una dependencia de la temperatura  $M_s$  con el tamaño de partícula. En estos términos el *tamaño de grano crítico* se puede definir como aquel tamaño por debajo del cual la probabilidad de que contenga un núcleo crítico a una temperatura dada sea menor que la unidad.<sup>40</sup> Por encima del tamaño crítico, cada grano puede tener uno o más núcleos potencialmente activos. El grado de transformación sería independiente del tamaño de grano.

b) la forma del grano también puede jugar un papel importante sobre la nucleación martensítica  $t \rightleftharpoons m$ . Para un tamaño de grano equivalente, la estabilidad de la fase circonia tetragonal es mayor para granos redondeados que para los poligonales.<sup>26</sup>

c) la fuerza conductora para la transformación  $t \rightleftharpoons m$  se puede alterar mediante cambios de composición (contenido de aditivo), temperatura y presión de constreñimiento.

d) la nucleación está siempre asistida por tensiones: tensión producida por acoplamiento de expansión térmica, expansión térmica anisotrópica o tensión aplicada, tal y como ocurre en el extremo de una grieta. En presencia de defectos de más baja energía cualquier tensión externa aumenta la fuerza conductora para la transformación.<sup>33</sup>

e) en materiales del tipo TZP debería tenerse en cuenta la posibilidad de un proceso de nucleación autocatalítico. Las tensiones que se generan en la transformación de un grano de circonia tetragonal se transfieren a los granos vecinos induciendo, así, la posterior nucleación.<sup>41</sup>

f) Está establecido que, si bien la nucleación es el mecanismo que controla la transformación martensítica de la circonia, sin embargo, la naturaleza exacta del camino seguido todavía no se conoce. Así, mientras Heuer y col<sup>36</sup> asumen el proceso como heterogéneo no clásico, en donde la *interfase borde de grano* es el lugar donde se concentran las tensiones, los autores, Chen y Chiao<sup>42</sup> apuestan por un mecanismo de nucleación sin barreras, es decir, un proceso heterogéneo clásico.

## 2.2.-MECANISMOS DE REFORZAMIENTO EN MATERIALES CERÁMICOS DE CIRCONIA.

Está comprobado que los materiales que contienen partículas de t-ZrO<sub>2</sub> experimentan un aumento de su resistencia mecánica. Garvie y col.<sup>43</sup> fueron los primeros en utilizar el potencial de la circonia para incrementar tanto la resistencia como la tenacidad de los materiales cerámicos, utilizando la transformación de fase *tetragonal* → *monoclínica* de partículas tetragonales metastables inducidas por la presencia de un campo de tensiones en el punto de una grieta.

El cambio de volumen y el desarrollo de la deformación a cizalla en la reacción martensítica se considera opuesto al crecimiento de la grieta y, por tanto, incrementa la resistencia mecánica de los materiales cerámicos a la propagación de grieta. Este fenómeno, que está relacionado con las tensiones internas de la estructura, es diferente de la estabilización química por los óxidos y puede ser considerado como *una estabilización mecánica de los cristales*. Sin embargo, en lo referente a la circonia, si la estabilización química tiende a mantener la coherencia de su estructura interna, la estabilización mecánica será consecuencia de un aumento de la tenacidad de la matriz. Desde este punto de vista, este mecanismo representa más bien un reforzamiento de la estructura que una estabilización de la misma y, relacionándolo con la circonia, los dos fenómenos están estrechamente unidos y prácticamente indisociables.<sup>44</sup>

La concentración de tensiones en el extremo de una grieta se conoce con el nombre de factor  $K_I$ , cuando la tensión de deformación es perpendicular a la superficie de la grieta. El fallo o rotura se produce cuando  $K_I = K_{IC}$ , siendo  $K_{IC}$  el factor de intensidad de tensión crítica o resistencia a la fractura o también *tenacidad del material*, que es como normalmente



se denomina. Para tensiones planas el factor  $K_{IC}$  viene dado por la siguiente expresión:

$$K_{IC} = (2\gamma_f E)^{1/2}$$

siendo  $\gamma_f$ , la energía de fractura y E el módulo de Young. Dicha expresión está relacionada con la resistencia mecánica  $\sigma_f$  y la longitud de la grieta crítica c mediante la formula:

$$K_{IC} = \sigma_f \sqrt{2\pi c}$$

Para cualquier material, el valor de  $K_{IC}$  es función de los siguientes factores: *geometría del ensayo, tamaño de la grieta, velocidad de carga y medio ambiente* en que se encuentre dicho material.

El concepto de tenacidad, como indicador universal de propiedades mecánicas superiores, necesita ser cuidadosamente cuantificado.<sup>45,46</sup> Sin embargo, en un sentido amplio, cualquier incremento de la tenacidad puede mejorar la fiabilidad de un material cerámico, independientemente de las sollicitaciones a que se vea sometido, ya sean estas de tipo mecánico, térmico, de desgaste o de impacto.<sup>47</sup>

En materiales basados en circonia, la tenacidad se puede incrementar sustancialmente por transformación de fase o microfisuración inducida por tensión. Ambos mecanismos son fuertemente dependientes de la temperatura y del tamaño de partícula.

### 2.2.1.-REFORZAMIENTO POR MICROFISURACIÓN.

El *reforzamiento inducido por microgrietas* es un mecanismo disipador de energía ya que, cuando actúa en el extremo de una grieta, es capaz de absorber energía que, de otra forma, estaría disponible para la propagación de la macrogrieta.

Si en una matriz cúbica estable de  $ZrO_2$ , o de cualquier otro material cerámico como la  $Al_2O_3$ , se incorpora una cantidad de granos de  $ZrO_2$  de estructura tetragonal, se produce

durante el enfriamiento, a través de la temperatura de transformación  $T_{t-m}$ , un aumento de volumen y la creación de una red de microfisuras alrededor de las partículas de  $ZrO_2$ . Las tensiones tangenciales generadas alrededor de la partícula transformada inducen microgrietas en la matriz. Para la disipación de energía estas microfisuras se oponen a la propagación de una grieta más importante, desviándola hacia el campo de tensiones y siendo absorbida por la red de microfisuras creada. Esto provoca un aumento de la tenacidad de la matriz. Las condiciones óptimas se dan cuando las partículas son lo suficientemente grandes para transformarse, pero lo suficientemente pequeñas para que limiten el desarrollo de la microfisuración.<sup>48</sup> El tamaño de partículas suele controlarse normalmente en la molienda.

Con objeto de obtener un máximo de tenacidad, la fracción de volumen de inclusiones de  $t-ZrO_2$  debe tener un nivel óptimo.<sup>49</sup> La tenacidad se incrementará hasta un máximo anterior en el cual las microfisuras generadas por las partículas de  $t-ZrO_2$  interactúan con otras dando lugar a una disminución de la resistencia.

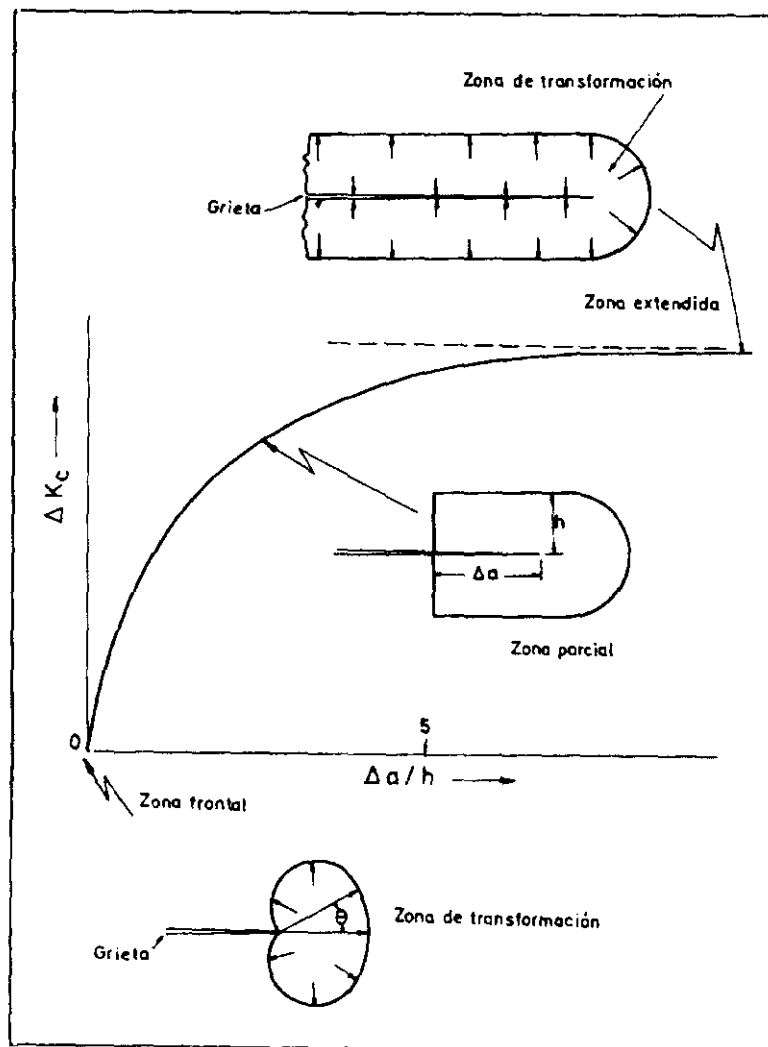
Tales microestructuras son adecuadas para resistir determinadas condiciones de choque térmico. La primera condición es la *resistencia a la iniciación de la fractura por choque térmico*,  $R'$  y viene dada por la siguiente expresión:

$$R' = \frac{\sigma_f}{\alpha E}$$

siendo  $\sigma_f$  la resistencia a la fractura,  $\alpha$  el coeficiente de expansión térmica y  $E$  el módulo de elasticidad. El segundo parámetro  $R''$  está considerado como la *resistencia al crecimiento de una fisura preexistente por tensiones térmicas* y viene dado por:

$$R'' = \sqrt{\frac{E\gamma}{2\sigma_f^2}}$$

Los materiales con gran expansión térmica anisotrópica, ya sean mono o multifásicos, están sujetos a este tipo de microfisuración inducida por tensión. En el caso de la circonia, la transformación  $t \rightarrow m$  induce tensiones residuales que pueden iniciar la microfisuración. La disipación de estas tensiones mediante la aparición de microgrietas conlleva un ensanchamiento de las mismas y la dilatación del material, lo cual conduce a un reforzamiento del mismo.<sup>50</sup> El perfil esquemático del comportamiento R de la figura 2.2.1



**Fig.2.2.1.-Curva R** prevista para reforzamiento por transformación. La zona inicial delante de la grieta no la apantalla. El máximo apantallamiento se consigue cuando la huella de la zona está completamente desarrollada.<sup>51</sup>

es también aplicable al caso de reforzamiento por microfisuración. Como en el caso de la transformación inducida por tensión, la curva R presenta una forma asintótica, alcanzando un valor estable cuando la longitud de la grieta es unas cinco veces la anchura  $h$  de la zona. El máximo reforzamiento  $\Delta K_m$  por microfisuración viene dado por la siguiente expresión:<sup>47</sup>

$$\Delta K_m = 0.25 E w f_s \sqrt{h}$$

siendo  $w$ , dilatación causada por la microfisuración y  $f_s$ , densidad de grietas.

Mediante análisis basados en *mecánica de fractura* se ha demostrado que, generalmente, hay un efecto de tamaño asociado con la formación de microfisuración.<sup>52</sup> La microfisuración, normalmente, no se produce en los bordes de grano ni en las partículas que tienen un tamaño inferior al crítico, sin embargo, puede ser inducida en partículas subcríticas mediante la aplicación de una carga.<sup>53</sup> La figura 2.2.2 muestra una representación

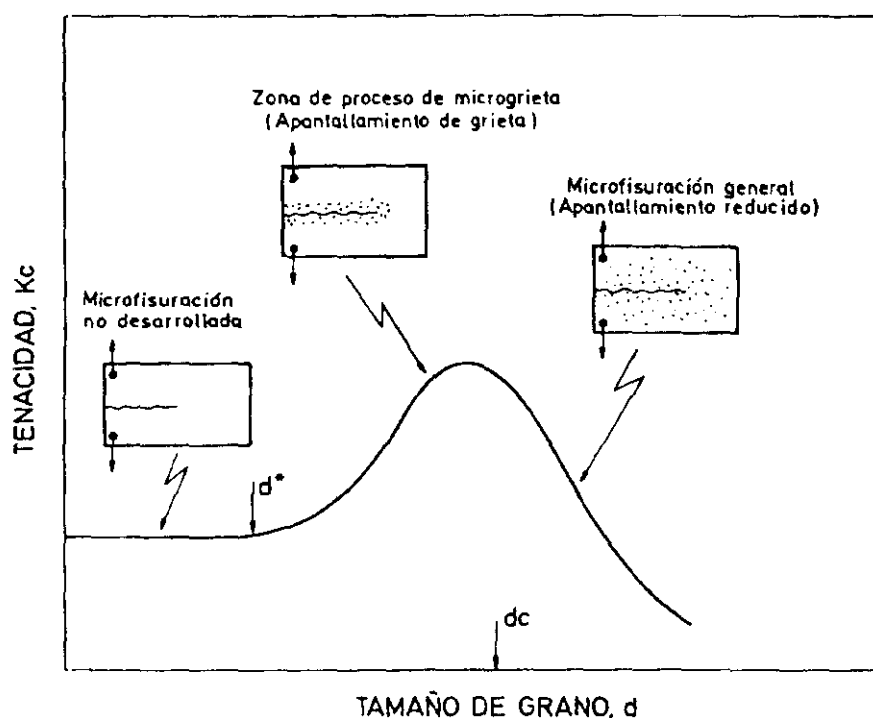


Fig.2.2.2.-Influencia del tamaño de grano sobre la tenacidad de un material frágil fisurado.<sup>54</sup>

esquemática de como la absorción de energía puede relacionarse con el tamaño de grano.<sup>54</sup> En aquellos casos en donde no se generan grietas por la aplicación de una tensión pero que pueden ser debidas a la transformación espontánea que se produce durante el enfriamiento, la tenacidad puede incrementarse por el crecimiento de las grietas y su interacción con el extremo de la grieta principal. En este caso, las microgrietas bajarían la tensión actuando sobre el extremo de la grieta.

Este mecanismo de reforzamiento requiere un número de agrupamiento de grietas para optimizar la tenacidad y la resistencia mecánica.<sup>55</sup>

### 2.2.2.-REFORZAMIENTO POR TRANSFORMACIÓN BAJO TENSIÓN.

Este mecanismo atribuye el reforzamiento a la transformación martensítica de la fase *tetragonal* → *monoclínica* de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  cuando dicha transformación se produce en las proximidades del extremo de una grieta.

Para este tipo de reforzamiento se han de cumplir dos premisas: primero que la matriz y las partículas de  $\text{t-ZrO}_2$  deben ser compatibles, es decir, que no reaccionen y segundo que las partículas de  $\text{t-ZrO}_2$  deben ser estables a la temperatura de trabajo dentro de la matriz considerada para que después se puedan transformar en el campo de tensiones creado por la grieta.

Si la matriz de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal está constituida por granos gruesos, sembrados de otros más pequeños, durante el enfriamiento, por encima de  $1200^\circ\text{C}$  hasta la temperatura ambiente, los primeros pasaran de la fase tetragonal a la monoclínica, mientras que los granos pequeños, que estarán constreñidos, serán tetragonales. Si embargo, mientras los granos pequeños estén inmersos en un campo de tensiones, cuando exista una propagación de una fisura, pasarán al estado monoclínico por las tensiones generadas, sobre todo en la punta de la grieta. Mientras esto ocurre en la proximidad de la grieta se necesita un trabajo extra para hacerla crecer a través del material cerámico, aumentando su tenacidad y, por tanto, su resistencia mecánica. Este reforzamiento dinámico es más eficaz que el anterior en caso de sollicitaciones mecánicas, incluso de forma repetidas. Por el contrario, los ciclos de temperatura dan lugar a un cambio de estado de la estructura matricial y fragilizan este tipo de materiales cerámicos.

Para el óxido de circonio existe un rango de tamaño crítico de partículas para que se produzca la transformación *tetragonal*→*monoclínica*. Si el tamaño de partículas es inferior al crítico, las partículas no se transforman y si el tamaño es superior al crítico la transformación puede ser espontánea. Este tamaño crítico depende del estado de tensiones de la matriz y de la composición de la circonia. Si se incrementa el contenido de óxido estabilizante de la circonia, la energía libre química asociada con la transformación de fase decrece y, por tanto, las partículas grandes pueden ser inducidas a permanecer en la forma tetragonal metaestable.

El comportamiento a la transformación de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  está representado por una curva de dilatación con la temperatura (figura 2.2.3). Tanto en monocristales como en  $\text{ZrO}_2$  policristalina la temperatura  $M_s$ , que representa el comienzo de la transformación martensítica *tetragonal-monoclínica* en el enfriamiento, ocurre entre 950 y 850 °C. Dicha temperatura depende de varios factores como son: *tamaño de partícula, forma de la misma, composición química y propiedades elásticas del material*, entre otros.<sup>56</sup>

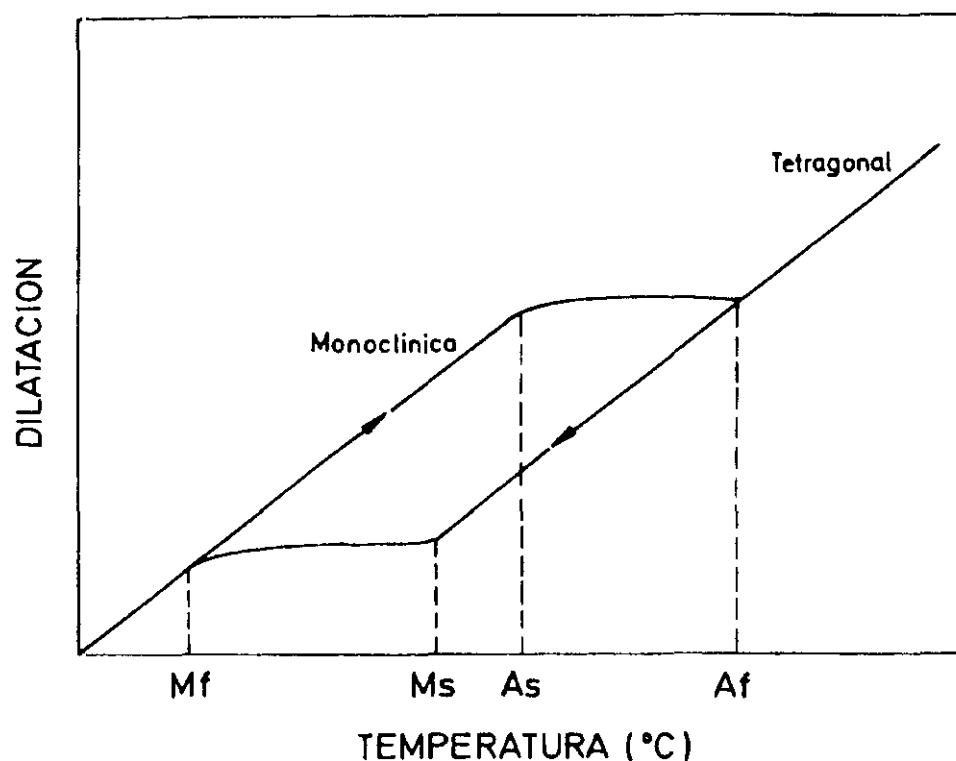


Fig.2,2.3.-Transformación monoclinica-tetragonal de la circonia.<sup>56</sup>

En materiales cerámicos de circonia la temperatura  $M_s$  disminuye conforme lo hace el tamaño de grano y con el aumento del contenido de estabilizante. El valor de  $M_s$ , a igualdad de otros factores representa, como ya hemos comentado, la temperatura de comienzo de la transformación martensítica de las partículas más grandes que, por otro lado, serán las primeras en transformar. La transformación inducida por tensión es posible en sistemas matriz/partícula en los que la temperatura  $M_s$  es más baja que la del ensayo.

Como ya se ha comentado anteriormente, la transformación martensítica de la circonia va acompañada de un aumento de volumen de, aproximadamente, un 4% y de una distorsión por cizalla del 8%. Cuando se alcanza un nivel crítico de tensión de cizalla o de deformación, la transformación de las partículas de circonia tetragonal ocurre en una zona delante del extremo de la grieta que absorbe la energía de propagación de la misma.

Si bien se han usado dos planteamientos diferentes para modelizar el reforzamiento por transformación, uno mecánico y otro termodinámico, sin embargo, como ambos dan las mismas tendencias en lo que se refiere a la tenacidad en relación con el tamaño de partícula, temperatura, composición, etc, solamente describiremos el análisis mecánico.<sup>57-60</sup>

El reforzamiento por transformación puede ser considerado como un proceso de apantallamiento de grieta.<sup>61</sup> Teniendo en cuenta la figura 2.2.4, la transformación se caracteriza por un cambio de intensidad de tensión  $\Delta K$ , definido por:

$$\Delta K = K_I^L - K_I^\infty$$

siendo:

$K_I^\infty$ , intensidad de tensión determinada por las cargas aplicadas

$K_I^L$ , factor de intensidad de tensión local debido a la transformación.

En el supuesto de que  $K_I^L < K_I^\infty$ ,  $\Delta K$  se hace negativo y la zona de transformación apantalla el extremo de la grieta cuando se aplica la carga, siendo necesario, por tanto, cargas más elevadas para que se pueda propagar dicha grieta.

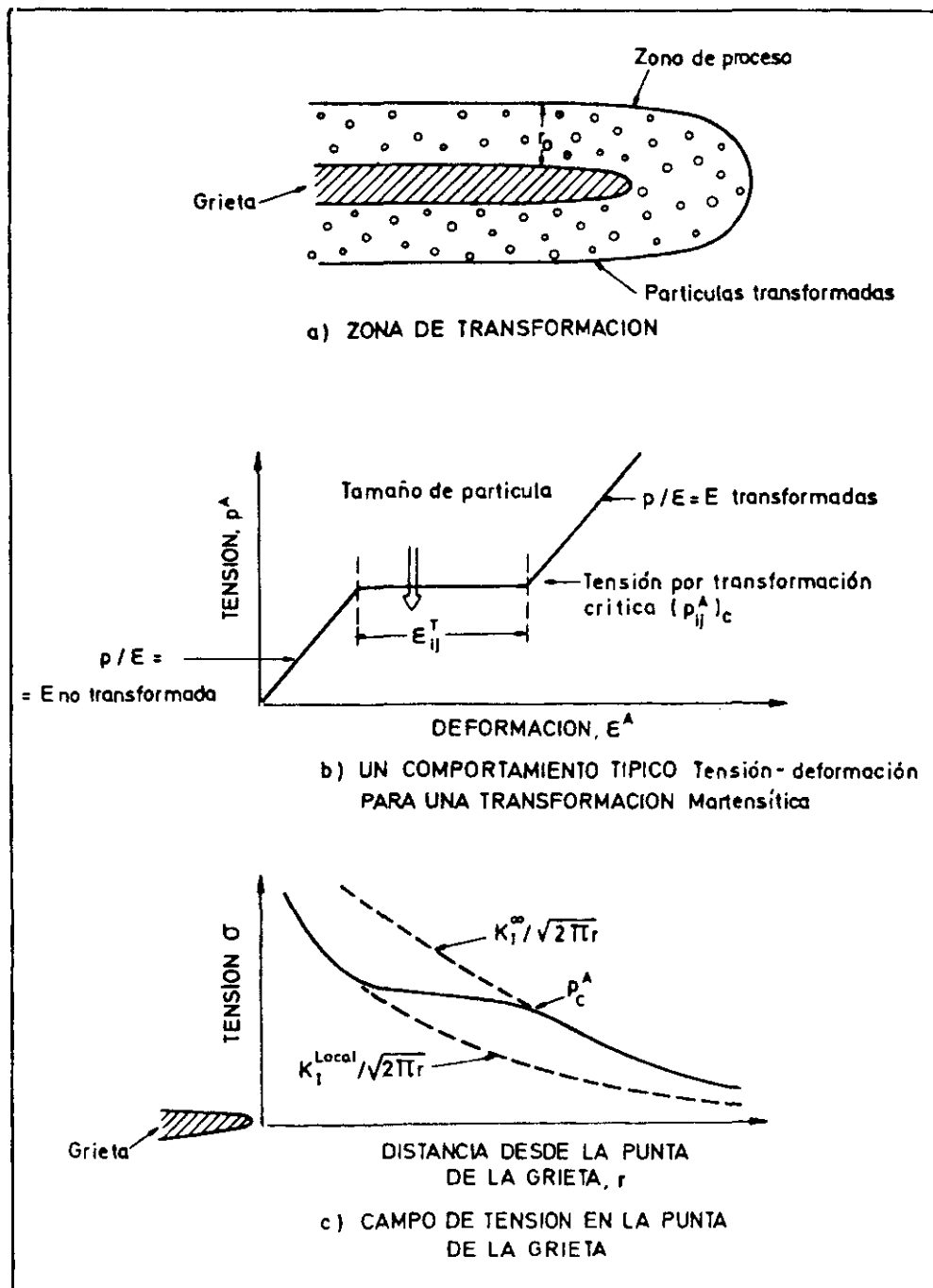


Fig.2.2.4.-Representación del apantallamiento de grieta en una zona de transformación: a) zona completamente desarrollada, b) curva tensión-deformación del material transformándose, c) campo de tensiones inducido delante del extremo de la grieta.<sup>64</sup>



El factor de intensidad de tensión crítica medio  $K_C$  vendrá dado por:

$$K_C \approx K_O + \Delta K_C$$

siendo  $K_O$  la resistencia a la fractura del material y  $\Delta K_C$  la cantidad  $\Delta K$ , evaluada en la ecuación anterior. En términos prácticos  $\Delta K_C$  expresa *el cambio de intensidad de tensión inducido por la zona de transformación*.<sup>62,63</sup>

La magnitud  $\Delta K$  depende de la forma de la zona y de los componentes de la tensión de transformación. La curva del comportamiento R mostrada en la figura 2.2.1 describe el aumento de K con el desarrollo de la zona de transformación. Dicha figura se puede analizar considerando, primero, la zona frontal formada conforme se aplica la carga y la observación del estado de estabilidad de la zona de anchura uniforme generada sobre las superficies de la grieta. Una consecuencia importante de un comportamiento de curva R es que sólo se produce reforzamiento cuando la zona se extiende detrás del extremo de la grieta y se obtiene una tenacidad máxima con la formación de una zona completamente extendida.

El comportamiento de curva R se ha estudiado en Mg-PSZ<sup>65-67</sup> y también se ha encontrado en alúmina.<sup>68-70</sup> Si bien mecanismos inducidos por tensión no son la causa de un comportamiento R en materiales no transformables, otros mecanismos como el puenteo de grieta puede proporcionar el suficiente crecimiento  $\Delta K$  para que ello ocurra. Si bien se asume las explicaciones que se han dado en el caso de materiales de alúmina, sin embargo estos no son muy coincidentes.<sup>71,72</sup>

Finalmente, en materiales basados en circonia pueden operar simultáneamente varios mecanismos de reforzamiento. De entre ellos, el mecanismo de reforzamiento por transformación (*stress induced transformation*) es el de mayor potencial, ya que la zona de transformación es la que desarrolla también una grieta de mayor dimensión. Sin embargo, este mecanismo de reforzamiento es fuertemente dependiente de varios factores como la temperatura, concentración de soluto y tamaño y forma de las partículas.

Del estudio de los dos mecanismos más importantes que se pueden dar, se ha sugerido que, para una anchura de zona equivalente, una actuación simultánea de ambos mecanismos

conduce a un apantallamiento de la grieta más efectivo que si solo actúa el de transformación. La figura 2.2.5 da una idea de esta sugerencia.

Hay otro mecanismo de reforzamiento denominado *deflexión de grieta*,<sup>73-75</sup> que al contrario que el mecanismo de transformación, no es sensible a la temperatura por lo que se considera de una alta contribución al mejoramiento de las propiedades mecánicas a alta temperatura.

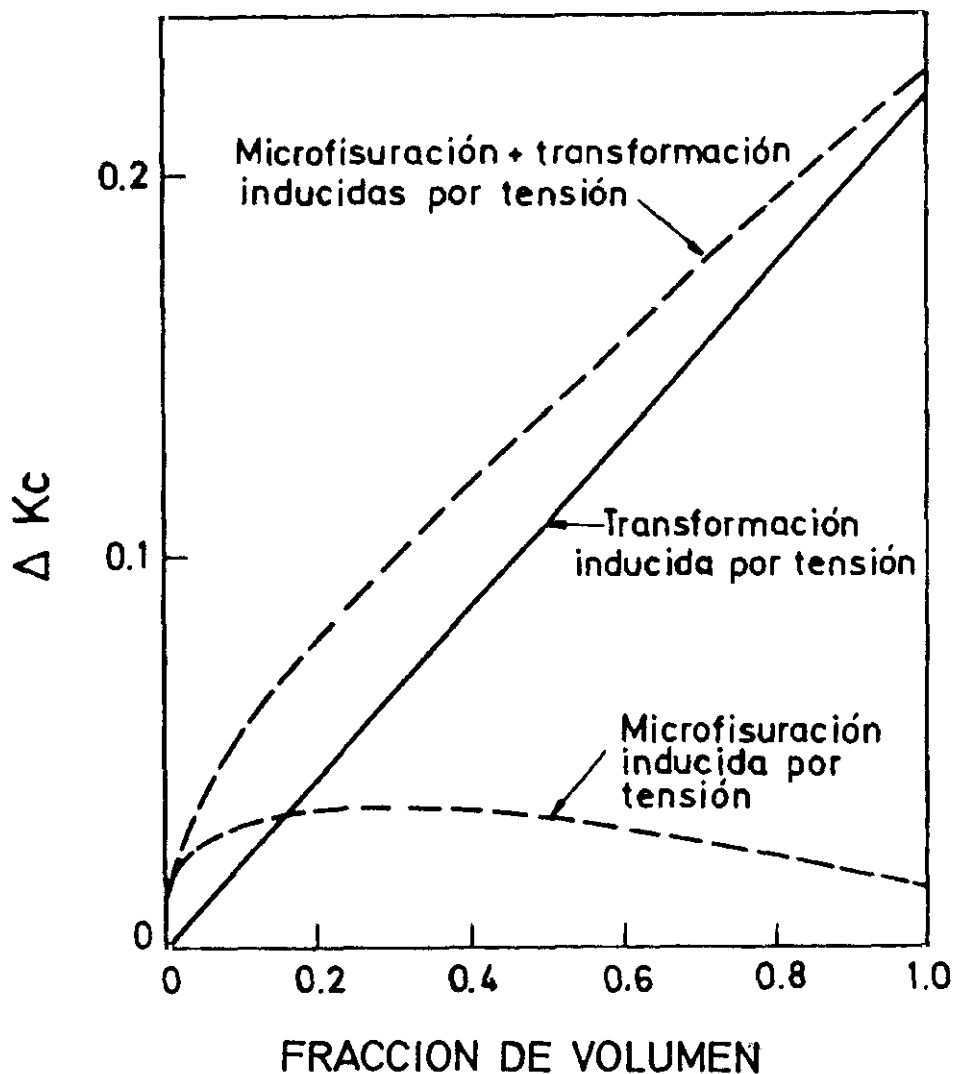


Fig.2.2.5.-Influencia de los distintos mecanismos de reforzamiento sobre  $\Delta K_c$ .<sup>63</sup>

## 2.3 MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN TZP.

La importancia de los materiales cerámicos basados en TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystalline*) se debe a sus excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Estas, junto con una buena resistencia al desgaste y un coeficiente de expansión térmica muy próximo al del hierro y sus aleaciones, hacen de estos materiales algunos de los mejores candidatos para la ingeniería de materiales.

En el caso del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ , la solubilidad máxima de MgO en circonia tetragonal es, como mínimo, de 1 mol % y la temperatura del eutéctico es aproximadamente  $1400^\circ\text{C}$ . Por tanto, la optimización de las propiedades mecánicas de los materiales en este sistema necesita de un control muy estricto de la descomposición difusional durante su proceso de fabricación.

En el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la baja temperatura del eutéctico ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ) permite una mayor flexibilidad de la fabricación de estos materiales ya que, a dicha temperatura la descomposición difusional de la circonia tetragonal es muy lenta.

Los materiales TZP son por definición monofásicos ( $t\text{-ZrO}_2$ ) y se pueden considerar como *circonia estabilizada parcialmente* de grano fino ( $< 1\mu\text{m}$ ) cuya composición varía de 1.75 a 3.5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La primera descripción de tales materiales con cierto atractivo, desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, fue realizada por Gupta.<sup>76,77</sup> Desde entonces muchos grupos de investigadores se han dedicado al estudio y fabricación de estos materiales. La microestructura y composición de un número determinado de materiales TZP ha sido estudiada y analizada por Ruhle y col.<sup>78</sup> De sus análisis se deduce que existe un amplio rango de composiciones (3.5 a 8.7 % en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) con contenidos de fase retenida de  $t\text{-ZrO}_2$  que varían desde 100 a 60%, empezando por la fase  $c\text{-ZrO}_2$ .

### 2.3.1.-RELACIÓN ENTRE MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS.

Si bien existe un acuerdo general en los campos de existencia de fases en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , sin embargo, la posición exacta de la línea divisoria entre las fases tetragonal y tetragonal + cúbica entre  $1300^\circ\text{C}$  y  $1600^\circ\text{C}$  es una cuestión aún en discusión. Precisamente en esta región es donde se sintetizan estos materiales y por ello se hace difícil

predecir cual es la composición de los materiales sinterizados. La figura 2.3.1 da una idea del estado, hasta hoy, de estudios llevados a cabo por distintos autores<sup>79</sup> en dicho sistema.

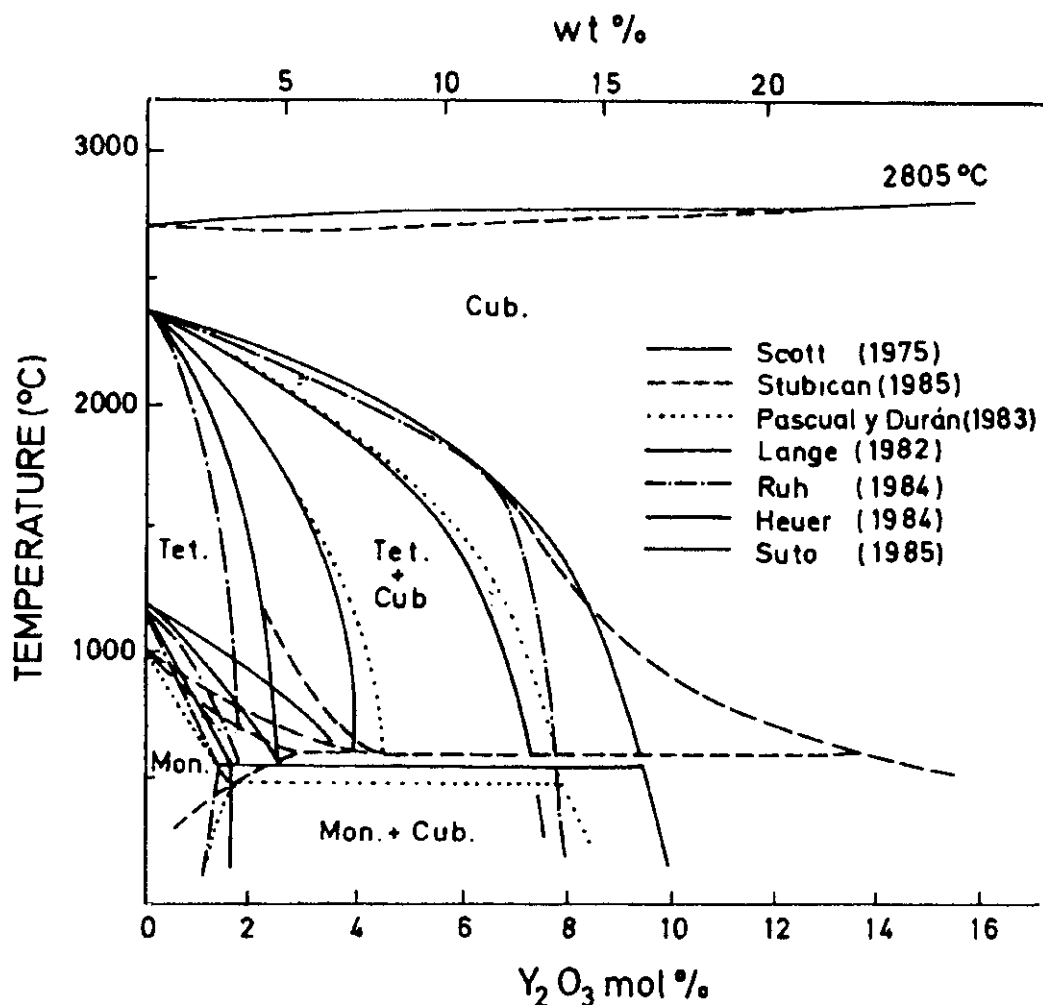


Fig.2.3.1.-Diagrama de fases de la región rica en circonia en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  <sup>79</sup>

La relación entre microestructura y propiedades mecánicas en materiales cerámicos de Y-TZP ha sido ampliamente estudiada.<sup>80-82</sup> Generalmente se ha encontrado que dichos materiales tienen una resistencia mecánica aproximada de 1 GPa y una tenacidad a la fractura de  $\sim 4\text{-}5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  siendo, por tanto, candidatos idóneos para aplicaciones estructurales.

También se sabe que dichas propiedades están muy influenciadas por el tamaño de grano. La máxima resistencia mecánica se ha conseguido con tamaños de grano inferiores a  $1\ \mu\text{m}$ , mientras que la máxima tenacidad se obtiene para tamaños de  $\sim 2\ \mu\text{m}$ .

Mediante un tratamiento térmico isoterma es posible variar el tamaño de grano y asegurar que el contenido de fase permanece constante.<sup>83</sup> Varios investigadores han conseguido crecer microestructuras de Y-TZP mediante largos tratamientos térmicos isoterma a baja temperatura (p.e. 1400-1500 °C). El objetivo de tales tratamientos está relacionado con el equilibrio de fase: *las bajas temperaturas maximizan la fracción de fase tetragonal*, dando lugar a una gran fracción de volumen de material aprovechable por transformación y una potencialidad de alta tenacidad a la fractura. Por ejemplo, Swain<sup>84</sup> obtuvo una tenacidad a la fractura de unos 12 MPa.m<sup>1/2</sup> para 2 moles % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Y-TZP por engrosamiento de la microestructura a 1500°C durante 100 h. Dichos tratamientos de crecimiento influyen en la unión de la fase afectando a la estructura del material y, por tanto, a sus propiedades mecánicas. Por ejemplo en el caso de muestras de 2 moles % (2Y-TZP), el incremento de la temperatura de tratamiento térmico tiene una pequeña influencia sobre la unión de la fase. Los diagramas de equilibrio de fases indican un porcentaje de fase tetragonal superior al 90% por encima de  $\sim 1700^\circ\text{C}$ . Sin embargo, para las muestras de 3 moles % (3Y-TZP), cuyo sistema es más importante desde un punto de vista comercial, el diagrama de fases indica que las temperaturas típicas de sinterización ( $\sim 1400\text{-}1600^\circ\text{C}$ ) están situadas dentro del campo de fases tetragonal y cúbica, y un incremento de temperatura en el tratamiento térmico aumenta la fracción de fase cúbica acompañada de una disminución del contenido de fase tetragonal.<sup>85</sup>

Por otra parte, se ha demostrado por varios investigadores que, en sistemas Y-TZP, el tamaño de grano tetragonal más grande que puede ser metaestablemente retenido a temperatura ambiente es del orden de  $1\ \mu\text{m}$ , dependiendo de la composición.<sup>86</sup> Además de la composición, el tamaño crítico de grano está influenciado por las tensiones residuales internas debidas a la mezcla de contracción interna entre granos tetragonales vecinos.<sup>87,88</sup>

En la fase c-ZrO<sub>2</sub>, la expansión térmica es isotrópica con un coeficiente de expansión que es casi intermedio al de las direcciones a y c en t-ZrO<sub>2</sub>.<sup>89,90</sup> De aquí que el incremento de la fracción cúbica, resultante del tratamiento térmico a temperatura más elevada, podría disminuir la energía de deformación asociada con la anisotropía de expansión térmica en la

fase  $t\text{-ZrO}_2$  y, por tanto, puede aumentar el tamaño de grano crítico, seguido de una mayor flexibilidad en el procesamiento.<sup>91</sup>

### 2.3.2.-EFECTO DEL CONTENIDO DE $\text{Y}_2\text{O}_3$ SOBRE LA TENACIDAD Y LA RESISTENCIA MECÁNICA.

El contenido de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de la circonia es una variable significativa ya que determina sus propiedades. Con objeto de obtener unas propiedades mecánicas significativas es esencial conseguir una microestructura libre de fase monoclinica, la cual podría actuar como una grieta determinando, por tanto, el nivel mínimo de estabilizante añadido. De ahí que un contenido de  $\sim 1.8$  moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en solución sólida da como resultado una composición cercana al límite de fase y un material cerámico en donde la fase tetragonal metaestable es rápidamente transformable. Como consecuencia de ello, en esta composición se pueden conseguir altos valores de tenacidad a la fractura. Hay cierta tendencia a una transformación espontánea para eliminar tensiones como ocurriría más fácilmente en una superficie libre. Con una exposición a  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  mejora este proceso, pero si se hace a largo-plazo se produce un drástico decrecimiento de la resistencia mecánica a la fractura.

Una indicación de la metaestabilidad microestructural se puede observar representando el tiempo de envejecimiento con el porcentaje de monoclinica. Se comprueba que la superficie es estable solo donde la composición de la solución sólida se incrementa a 2.8 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Un incremento en el tamaño de grano incrementa el grado de transformación. Para retener la fase tetragonal metaestable en la forma cristalográfica requerida para el proceso de reforzamiento por transformación se requiere un tamaño de grano de  $0.2\ \mu\text{m}$ . La máxima resistencia mecánica a la fractura de materiales TZP se obtiene para composiciones con 3 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Esto ocurre cuando se optimiza el valor de  $(\gamma/c)^{1/2}$ , siendo  $\gamma$  la energía de fractura y  $c$  el tamaño crítico de fisura.<sup>92</sup>

De una forma general se puede decir que, entre 2 y 3 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , tanto la resistencia mecánica como la tenacidad, presentan una misma tendencia. Dentro de esta región ambas presentan un máximo y la resistencia mecánica disminuye por debajo de 2.5 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , debido a la transformación espontánea  $t \rightarrow m$ . Por encima de 3 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  disminuye la tenacidad, debido a la aparición de fase cúbica con un crecimiento rápido

del tamaño de grano. La dependencia de ambos parámetros mecánicos sobre el tamaño de grano es más compleja de lo que parece, si bien un incremento del tamaño de grano de la fase t-ZrO<sub>2</sub> conduce a una mayor transformabilidad y, por tanto, a una tenacidad más alta. Esto está intimamente relacionado con el contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su distribución espacial. Incluso en materiales preparados por vía química se ha encontrado que la distribución de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los granos de t-ZrO<sub>2</sub> cambia considerablemente de unos a otros. Por ejemplo, Rühle et al<sup>93</sup> encontraron un incremento en el contenido de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desde el centro al borde de grano entre  $3.2 \pm 0.2$  g % hasta  $3.7 \pm 0.2$  g %. Esta variación confirma el hecho de que se encuentren algunos resultados contradictorios.

### 2.3.3.-EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LA ESTABILIDAD Y PROPIEDADES.

Los materiales Y-TZP presentan excelentes propiedades mecánicas; sin embargo, cuando estos materiales se les someten a una temperatura comprendida entre 200 y 300 °C en aire húmedo o agua sufren una *degradación* debido a la formación de micro y macrogrietas que disminuyen su resistencia mecánica. El fenómeno de *degradación a baja temperatura* se caracteriza por las siguientes etapas:

- a) *ocurre en una región de temperatura, comprendida entre 200 y 300°C en aire.*
- b) *se produce desde la superficie al interior de la muestra.*
- c) *la micro y macrofisuración ocurre por transformación espontánea de la fase tetragonal a la monoclinica.*
- d) *la presencia de agua acelera la transformación y la degradación*
- e) *la degradación puede prevenirse por incremento de dopantes o por reducción del tamaño de grano.*

Para explicar este fenómeno de degradación se han propuesto varios mecanismos o modelos químicos. Sato y col<sup>94</sup> proponen que la adsorción química del H<sub>2</sub>O para formar iones OH<sup>-</sup> en la superficie da lugar a la pérdida de energía de compresión interna y, por tanto, a la transformación. Lange y col<sup>95</sup> considera la desestabilización de Y-TZP por el H<sub>2</sub>O para formar cristales de Y(OH)<sub>3</sub> en la superficie. Otros estudios analizan la degradación de

Y-TZP bajo  $H_2O$  en condiciones de alta presión y alta temperatura. Yoshimura y col<sup>96</sup> proponen para la degradación de Y-TZP por  $H_2O$  los siguientes estadios (fig.2.3.2):

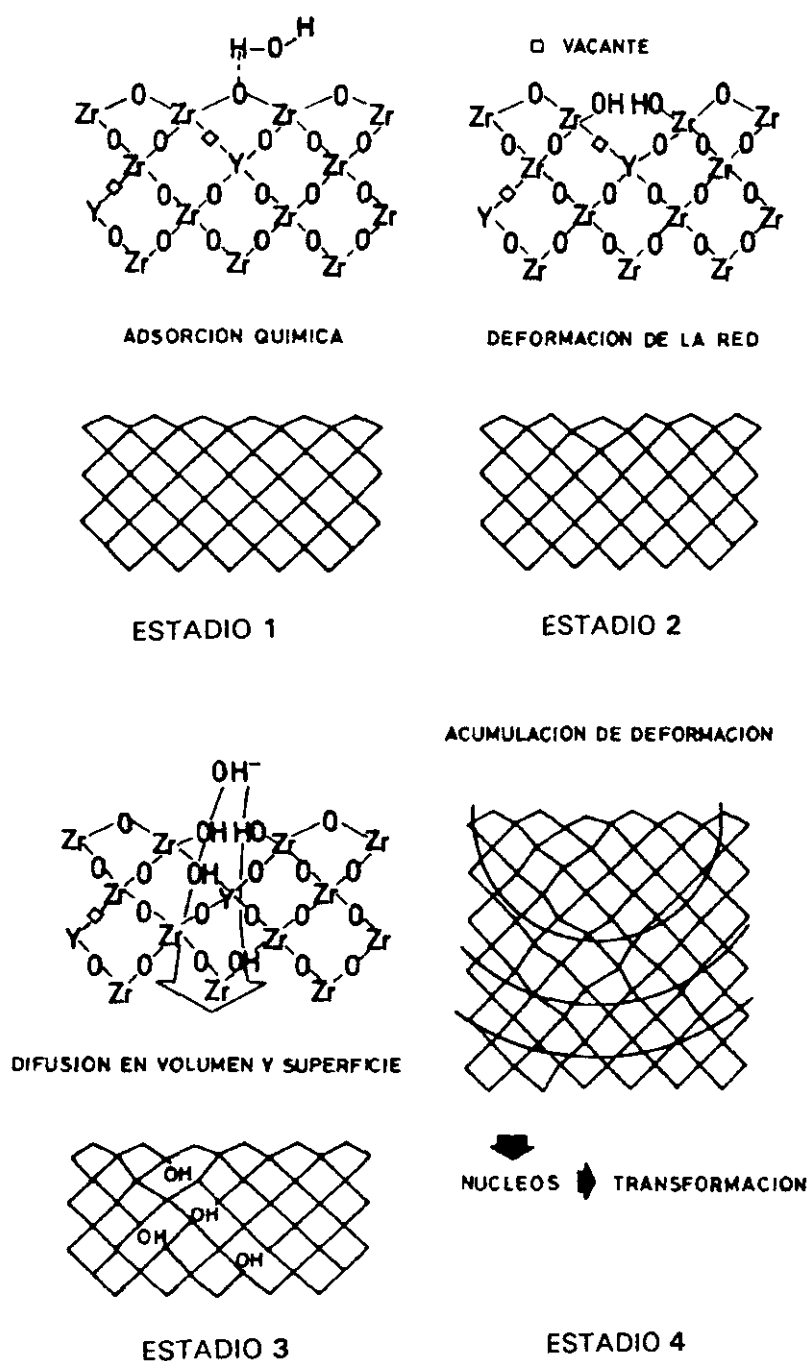


Fig.2.3.2.-Proceso de degradación de materiales Y-TZP por efecto del agua.<sup>96</sup>



*Estadio 1, adsorción química de  $H_2O$  en la superficie*

*Estadio 2, formación de enlaces  $Zr-OH$  o  $Y-OH$  los cuales producen la deformación de red en la superficie*

*Estadio 3, la deformación acumulada por la difusión de iones  $OH^-$  en la superficie y en la red*

*Estadio 4, el área de la deformación acumulada puede actuar como un núcleo de la fase monoclinica en la matriz tetragonal.*

Hernández y col<sup>97</sup> investigaron las superficies de materiales Y-TZP envejecidas usando XPS y dedujeron que las moléculas de agua eran disociadas y adsorbidas en la superficie. El comportamiento de degradación se puede explicar mediante el siguiente mecanismo:

- 1.-Adsorción y disociación de  $H_2O$*
- 2.-Reacción de iones  $OH^-$  con los puntos más activos, que son los de  $Y_2O_3$ , para formar especies de oxihidróxido  $YO(OH)$  que es estable a la temperatura del tratamiento hidrotermal.*
- 3.-Formación simultánea de núcleos de circonia tetragonal pura que retienen su coherencia en la matriz de Y-TZP.*
- 4.-Crecimiento del núcleo por encima de un tamaño crítico que transforma espontáneamente a estructura monoclinica dando lugar a macro y micro fisuración.*

La transformación de fase *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclinica*, como ya se ha mencionado, causa un incremento en el volumen de la celdilla lo cual produce un agrietamiento. Uno de los aspectos más importantes de este modelo es la acumulación de tensiones porque ello sesga la energía de activación, lo cual corresponde con la energía de barrera desde la fase tetragonal a la monoclinica. Cuando la acumulación de tensiones excede de un determinado valor, la energía de activación se hace prácticamente cero, es decir, sin barrera térmica, lo cual induce la nucleación espontanea del dominio monoclinico en la matriz tetragonal.

La transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* durante el envejecimiento puede beneficiar a ciertos tipos de materiales de Y-TZP debido a la creación de una capa a compresión de fase monoclínica. Esta capa puede mejorar las propiedades mecánicas, aunque hay un margen muy estrecho entre la mejora y el deterioro de dichas propiedades.

## 2.4.-EL SISTEMA BINARIO $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ .

Los materiales cerámicos del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  son de gran interés como alternativa a los materiales de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  debido a su buena resistencia mecánica y a su alta tenacidad. Por otra parte, la región de estabilidad para la circonia tetragonal es más amplia en el sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  y la adición de una cantidad sustancial de  $\text{CeO}_2$  ofrece la posibilidad de mejorar sus propiedades térmicas.<sup>98</sup>

Se ha demostrado que, para las composiciones comprendidas entre 16 y 50 % de  $\text{CeO}_2$ , se presentan dos fases: la primera denominada  $\text{TZ}^0$ , que puede transformarse a fase monoclínica bajo un campo de tensiones aplicadas y, la segunda, denominada  $\text{TZ}'$ , que no se transforma pero mejora sus propiedades mecánicas por la presencia de la denominada estructura de "espina de arenque" (*herring bone structure*).<sup>99,100</sup>

La circonia estabilizada parcialmente con  $\text{CeO}_2$  está considerada como un material de importantes aplicaciones técnicas. Las soluciones sólidas del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , principalmente las formuladas en la zona rica en  $\text{ZrO}_2$ , se pueden utilizar como electrodos en magnetohidrodinámica o en células de combustible debido a su comportamiento eléctrico y, por otra parte, también encuentran una aplicación importante como materiales cerámicos estructurales en base a la existencia de un amplio campo de solución sólida de circonia tetragonal.

### 2.4.1.-MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN Ce-TZP.

La mayoría de los autores que han estudiado el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  coinciden en aceptar la existencia de tres tipos de soluciones sólidas: *monoclínica y tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$  y cúbica de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$* . La falta de acuerdo radica en delimitar los campos de cada una de las fases, así como la temperatura mínima de estabilización de la fase tetragonal.

Uno de los primeros estudios del sistema se debe a Passerini<sup>101</sup> en donde se sugiere que, desde 0 hasta 100 moles % de  $\text{CeO}_2$ , existe solución sólida cúbica, tipo fluorita, y en la que el parámetro  $a_0$  aumenta con el contenido de ceria. Posteriormente Duwez y Odell<sup>102</sup> (figura 2.4.1a), publicaron un diagrama de equilibrio de fases basado en el estudio de muestras que habian sido calentadas a 2000 °C y posteriormente recocidas a 1375 y 1100°C. En dicho diagrama se observa la solubilidad de la ceria en circonia monoclinica para composiciones de alto contenido en  $\text{ZrO}_2$ , así como la formación de una solución sólida de circonia tetragonal para composiciones cercanas a 20 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Mediante estudios dilatométricos se ha determinado que la temperatura de transformación de fase *tetragonal-monoclinica* disminuye con el contenido en  $\text{CeO}_2$ , siendo el porcentaje mínimo para evitar la inversión de fase de 15 moles %. Mediante la difracción de rayos-X se ha encontrado una mono fase, tipo fluorita, para un porcentaje comprendido entre 24 y 100 moles % de  $\text{CeO}_2$  a 2000 °C. Entre 20 y 65 moles % de ceria a 1375°C existe un campo bifásico y este es bastante amplio entre 20 y 85 moles % de  $\text{CeO}_2$  a 1100 °C.

Guillou y col.<sup>103</sup> determinaron tres regiones a baja temperatura: la primera era solución sólida monoclinica entre 5 y 10 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Entre 10 y 18 moles % existe un campo de dos fases, *monoclinica+tetragonal*. Y mas allá de 25 moles % de ceria hay una región en la cual coexisten tres fases: *tetragonal+cúbica A+cúbica B*. Un contenido más alto de 60 moles % de  $\text{CeO}_2$  muestra la presencia de la fase cúbica B. Los autores sugieren que la presencia de la fase cúbica A está relacionada con los procesos de reducción  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$  y, por otro lado, que la fase cúbica A es una fase tipo pirocloro.

A partir del diagrama de fases de Duwez-Odell, los autores Longo y Roiti<sup>104</sup> sitúan el límite del campo de coexistencia de las fases tetragonal y monoclinica por el lado rico en  $\text{ZrO}_2$  entre 760° y 850°C para una composición de 5 moles % de  $\text{CeO}_2$  y establecen la temperatura mínima de existencia de la fase tetragonal para un contenido de 15 moles % por debajo de la temperatura de 200°C.

La mayoría de los autores están de acuerdo con la no existencia de una fase ordenada en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , y solamente Palguyev-Volchenkova<sup>105</sup> y Longo-Minichelli<sup>106</sup> hablan de la presencia de una fase ordenada para concentraciones de 15 a 20 moles % de  $\text{CeO}_2$  y 40 moles % de  $\text{CeO}_2$  respectivamente.

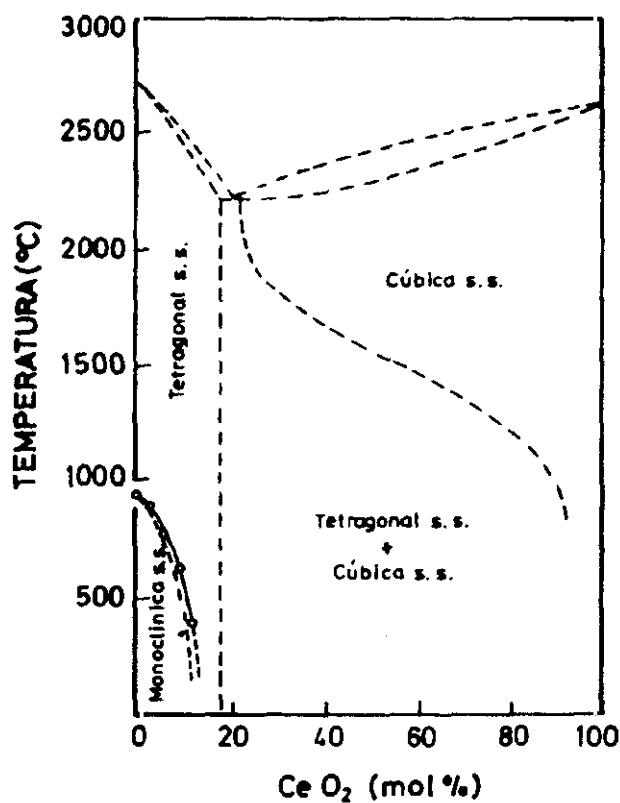


Fig.2.4.1a.-Diagrama de fases propuesto por Duwez y Odell. J. Am. Ceram. Soc., 33(1950) 274-283

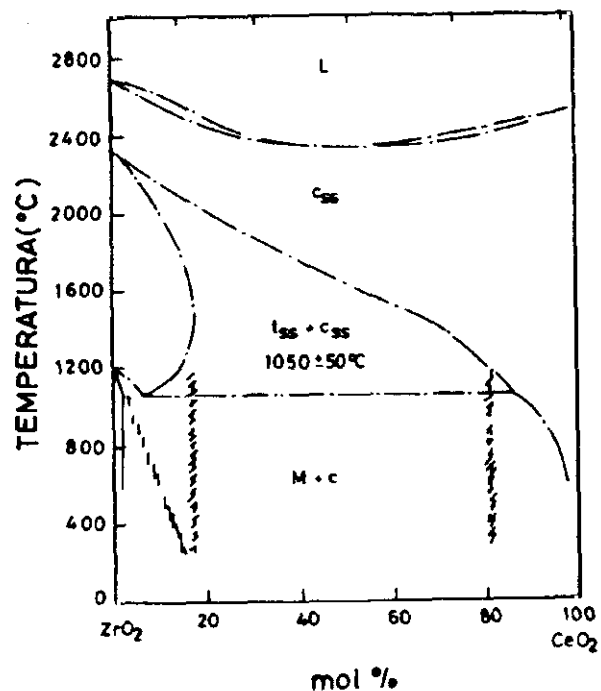


Fig.2.4.1b.-Diagrama de fases debido a Yoshimura y col. Solid State Ionic, 3/4 (1981) 477-481.

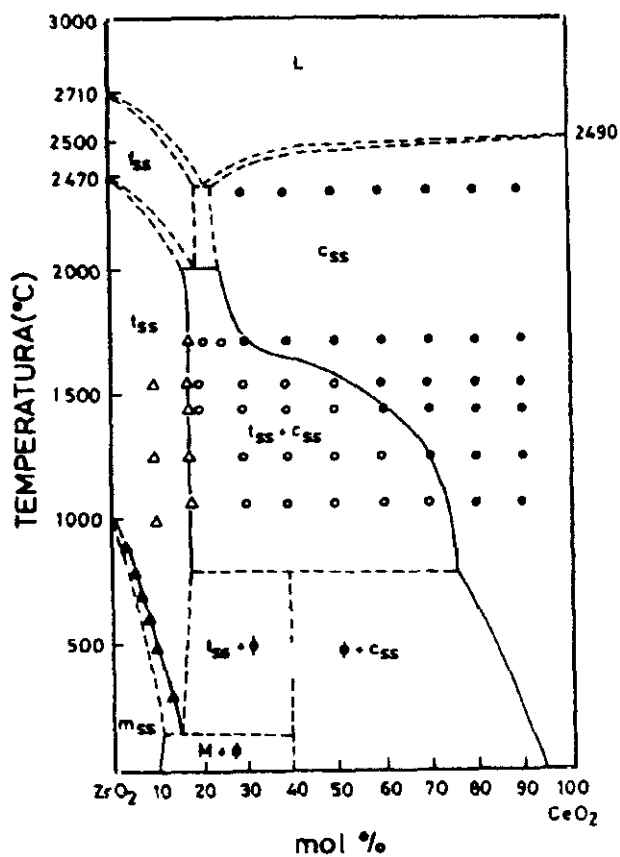


Fig.2.4.1c.-Diagrama de fases propuesto por Durán y col. J. Mater. Sci., 25 (1990) 5001-5006.

Una de las últimas contribuciones fue realizada por Yoshimura y col.<sup>107-109</sup> (figura 2.4.1b). Está basada en los estudios de muestras bajo condiciones hidrotermales a diferentes temperaturas. Dichos autores presentan un diagrama de equilibrio de fases que introduce cambios importantes respecto al diagrama de Duwez y Odell. Establecen la temperatura límite de estabilización de las soluciones sólidas de simetría tetragonal entre 1000 y 1100°C, por debajo de la cual la composición de  $\approx 8$  moles % de  $\text{CeO}_2$  se descompone eutectoidalmente en soluciones sólidas monoclinica y cúbica, que son estables hasta temperatura ambiente. Para 1400°C, la solubilidad límite de ceria en  $\text{ZrO}_2$  tetragonal es de 18 moles %, mientras que es necesario un mínimo de 73 moles % para obtener exclusivamente fase cúbica.

En la zona de alta temperatura, próxima a la de fusión, los diagramas propuestos recogen las aportaciones debidas a Rouanet.<sup>110</sup> Hay un mínimo de refractariedad a 2310°C en la curva de *líquidus* para 60 moles % de  $\text{CeO}_2$ . A ambos lados de este punto la temperatura de fusión aumenta hasta alcanzar los valores extremos del óxido de circonio puro (2710°C) y el óxido de cerio (2445°C).

La contribución más reciente se debe a Durán y col.<sup>111</sup> Los autores proponen, basándose en datos experimentales, un diagrama de fases tentativo que se representa en la figura 2.4.1c. En dicho diagrama se observa que existe, basándose en datos experimentales y de acuerdo con las reglas del equilibrio de fases, una zona bifásica entre campos primarios cúbicos. En dicha zona coexisten la solución sólida cúbica de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ , tipo fluorita ( $F_{ss}$ ), y la solución sólida cúbica ( $C_{ss}$ ) de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$ , situada para una composición de 24 moles % de  $\text{CeO}_2$ .

Las diferentes aportaciones de los autores se puede resumir en lo siguiente:

- La solubilidad del  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$  es de 10 moles % a temperatura ambiente. Para concentraciones superiores existe una mezcla de monoclinica y un compuesto binario.
- Una solución sólida de circonia monofásica, tipo fluorita, se extiende desde la circonia pura hasta  $\sim 20$  moles % de  $\text{CeO}_2$  por encima de 2370°C. Esta zona del diagrama incorpora un punto eutéctico a 2370°C y  $\sim 22$  moles % de  $\text{CeO}_2$  sustentado por un campo bifásico y un punto eutectoide a 2000°C y  $\sim 20$  moles %.
- La existencia de una extensa región de solución sólida cúbica de circonia en ceria cúbica, que abarca desde 24 a 100 moles % de  $\text{CeO}_2$  a 1800°C.

-Por debajo de 2000°C existe también un campo de dos fases de circonia tetragonal y solución sólida de ceria, tipo fluorita, desde 18 a ~ 25 moles % de CeO<sub>2</sub>, ampliándose a 75 moles % de CeO<sub>2</sub> a 800°C.

-Por debajo de 800°C se encuentra un compuesto binario,  $\phi$  (Ce<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) con simetría tetragonal a 40 moles % de CeO<sub>2</sub>. Este compuesto se descompone por encima de dicha temperatura en circonia tetragonal y solución sólida de ceria tipo fluorita.

#### 2.4.2. CURVA TENSIÓN-DEFORMACIÓN.

Las propiedades mecánicas de los materiales Ce-TZP han sido estudiadas por Tsukuma y Shimada.<sup>112,113</sup> Según los autores dichas propiedades varían con el tamaño de grano y con el contenido de CeO<sub>2</sub>. Los resultados fueron interpretados en términos de composición y tamaño de grano dependiente de la transformabilidad de la fase tetragonal.

El tamaño de la zona transformada se incrementa significativamente cuando el contenido de ceria se aproxima al 12%, lo cual indica que los materiales Ce-TZP con 12 moles % de CeO<sub>2</sub> son muy transformables bajo tensiones aplicadas. Su resistencia mecánica a la fractura, realizada mediante el ensayo de flexión a 3-puntos, presenta un comportamiento inelástico, es decir, presentan una deformación plástica previa a la fractura. Esta deformación plástica está estrechamente relacionada con la transformación por tensiones inducidas, y es debido a un crecimiento lento de grieta. La resistencia mecánica a la fractura aumenta cuando disminuye el contenido en CeO<sub>2</sub> y con el incremento del tamaño de grano. En la figura 2.4.2. se representa el diagrama *tensión-deformación* para distintos tamaños de grano.<sup>113</sup>

De acuerdo con la teoría de reforzamiento por transformación, propuesta por Lange<sup>86</sup>, el incremento de energía de fractura debido a la transformación inducida por tensión viene dado la siguiente ecuación:

$$\Delta G = V\chi W$$

siendo:

- V, volumen de partículas de fase tetragonal en la zona transformada
- W, trabajo por unidad de volumen obtenido por transformación.

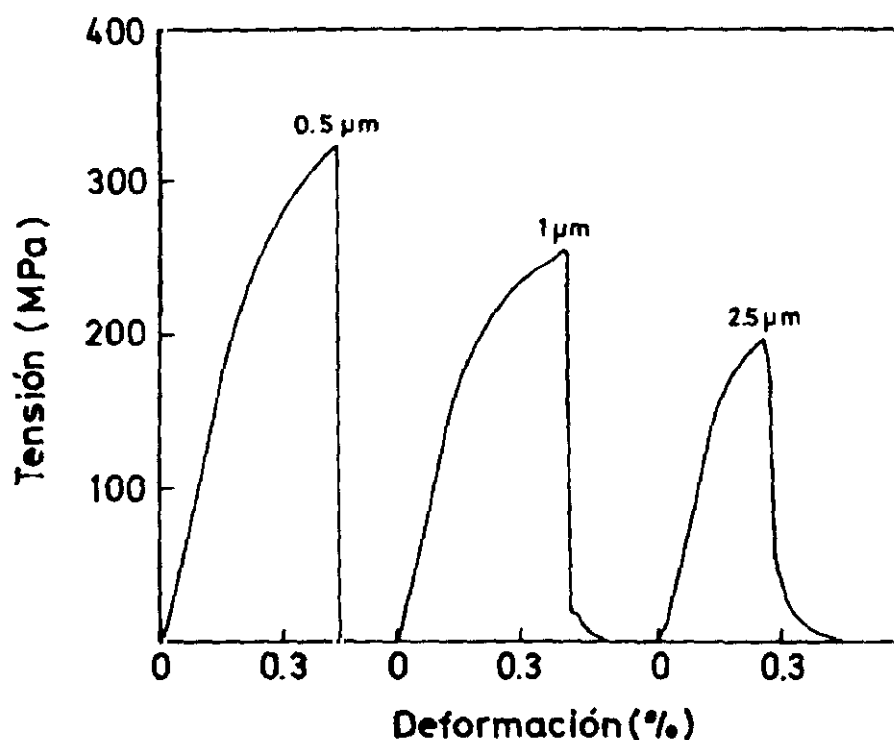


Fig.2.4.2.-Curva tensión-deformación para Ce-TZP (12moles % CeO<sub>2</sub>) para distintos tamaños de grano<sup>113</sup>

Se considera que  $W$  decrece con el incremento de  $V$  porque los granos grandes de la fase tetragonal, con pequeñas cantidades de CeO<sub>2</sub>, son tan inestables que la energía requerida para la transformación de fase tetragonal a monoclinica decrece.

#### 2.4.3. COMPORTAMIENTO AL ENVEJECIMIENTO.

Contrariamente a lo que sucede con los materiales Y-TZP, los ensayos de estabilidad térmica de los materiales Ce-TZP, con un contenido en CeO<sub>2</sub> comprendido entre 12 y 14 moles % y mediante tratamientos de envejecimiento hidrotérmico (500 h a 150-200 °C) y también en aire (1000 h a 180-350°C), indican que no hay un incremento de la fracción de fase monoclinica, lo cual demuestra la alta resistencia a la transformación durante el envejecimiento a bajas temperaturas de estos materiales.

## 2.5.-EL SISTEMA BINARIO $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

Los primeros trabajos experimentales dentro de este sistema se deben a Sowan y col,<sup>114</sup> los cuales encontraron que la solubilidad máxima del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal era de 37 moles % a  $1600^\circ\text{C}$ , no mostrando formación de compuestos entre ellos. En el año 1954, Brown y Duwez<sup>115</sup> aportan la existencia de un compuesto con formación de  $\text{ZrTiO}_4$ . Como dato interesante, también constataron que la adición de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$  baja la temperatura de la transformación martensítica *tetragonal*→*monoclínica*.

Un estudio más completo del sistema fue hecho por Noguchi y col<sup>116</sup> Mediante el uso de un horno solar establecieron, de una manera tentativa, el diagrama de fases a alta temperatura (figura 2.5.1). En el mismo establecen que el punto eutectoide está localizado

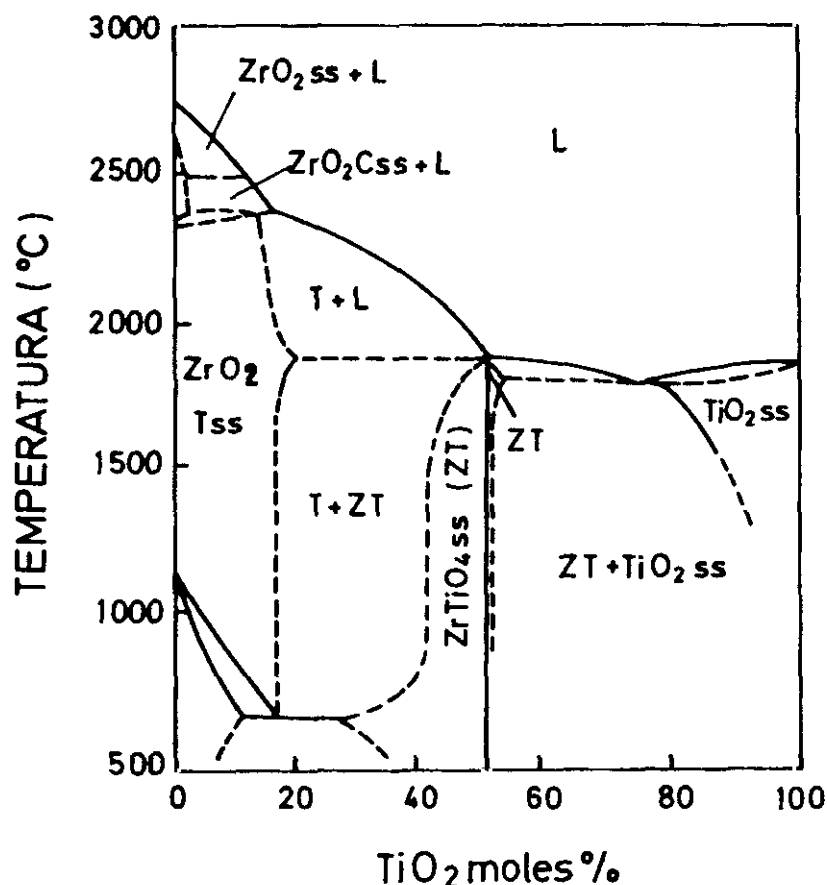


Fig.2.5.1.-Diagrama tentativo de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>116</sup>



en 15 moles % de  $\text{TiO}_2$  a  $650^\circ\text{C}$ , aumentando la solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal hasta 17.5 moles % a  $1700^\circ\text{C}$ . Los estudios fueron llevados a cabo teniendo en cuenta la variación de los parámetros de red en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Los resultados de Noguchi y col.<sup>116</sup> fueron confirmados por Schevchenko y col.,<sup>117</sup> los cuales estudiaron dicho sistema entre  $1600$  y  $2800^\circ\text{C}$ . Sin embargo, no encontraron que la solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal disminuyera conforme disminuye la temperatura.

Estudios más recientes llevados a cabo por Bannister y col.<sup>118</sup> determinaron con precisión la amplitud del campo de circonia tetragonal entre  $1300^\circ$  y  $1500^\circ\text{C}$ . Mediante recocidos de hasta 33 días, para asegurar la consecución del equilibrio, establecieron que la solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal es de 13.8 moles % a  $1300^\circ\text{C}$ , 14.5 moles % a  $1400^\circ\text{C}$  y 16.1 moles % a  $1500^\circ\text{C}$ . En todos los casos la solución sólida tetragonal se transformaba en circonia monoclinica durante el enfriamiento.

McHale y Roth<sup>119</sup> encuentran una nueva fase,  $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$ , que puede estar presente en composiciones particulares despues de tratamientos de recocido muy extensos. De todo lo anteriormente dicho, parece que hay una coincidencia general en que el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  presenta una región extensa de circonia tetragonal en solución sólida y, además, que existe un punto eutectoide a baja temperatura.

### 2.5.1.-MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN Ti-TZP

Como se ha dicho anterioremente, el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  presenta un amplio campo de existencia de circonia tetragonal lo que, teóricamente podría conducir a la preparación de materiales cerámicos del tipo TZP. Por otro lado la existencia de un eutectoide a baja temperatura y la relativa similitud entre los radios iónicos de  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.68 \text{ \AA}$ ) y  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ), ponen de manifiesto las enormes posibilidades de este sistema.

Recientemente, Bateman<sup>120</sup> presentaba que, a pesar de partir de polvos con tamaño de partícula muy pequeños, una composición  $\text{ZrO}_2\text{-15 moles \% TiO}_2$  sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$  durante una hora daba lugar a una microestructura muy uniforme de  $\sim 2 \mu\text{m}$  de tamaño de grano. Sin embargo, cuando se enfriaba, incluso rápidamente, se destruía debido a la transformación martensítica. La estructura era completamente monoclinica según la DRX.

Usando los argumentos de Anderson y Gupta<sup>121,122</sup> relativos a las transformaciones martensíticas sin difusión, Bateman<sup>120</sup> describe una curva teórica para la transformación *tetragonal*→*monoclínica* para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ . La curva incluye aquellos puntos donde la energía libre de ambas fases es la misma. El autor establece que, en una primera aproximación, la curva se situará justo en el centro del campo que contiene dichas fases extendiéndose hasta temperaturas más bajas, tal como se muestra en la figura 2.5.2. Anderson<sup>122</sup> asumió que, una vez que se cruzaba dicha línea a la temperatura que correspondiera, se producía la transformación martensítica para reducir la energía libre del sistema. Puesto que dicha figura 2.5.2 presupone que la mejor manera de retener la fase tetragonal es ir a composiciones más altas en  $\text{TiO}_2$ , se le ocurrió sinterizar una composición con 28 moles % de  $\text{TiO}_2$  a  $1400^\circ\text{C}$  durante una hora y media. El resultado no podría ser otro que el que corresponde al diagrama de fases, es decir, el de una mezcla de fases monoclínica y titanato de circonio, aunque se enfriara rápidamente la muestra a temperatura ambiente. Esto nos puede indicar que aunque se llegue al máximo de  $\text{TiO}_2$  permitido de solubilidad en  $\text{ZrO}_2$ , la temperatura de transformación martensítica está por encima de la temperatura ambiente, al menos para tamaños de grano de 1 a  $2\ \mu\text{m}$ .

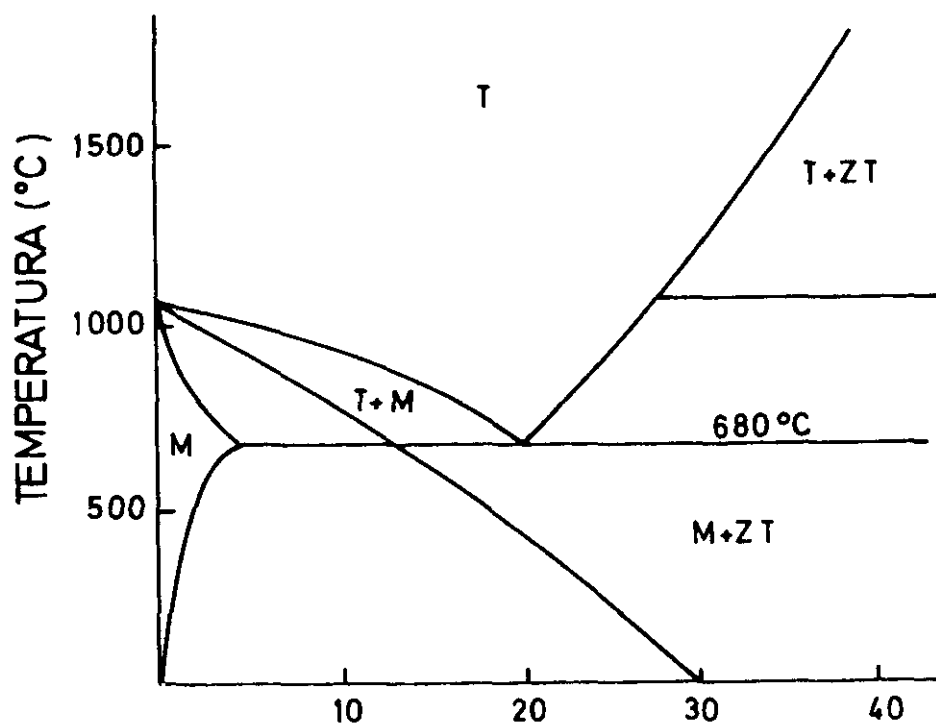


Fig.2.5.2.-Diagrama de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>120</sup>

$\text{TiO}_2$  moles %

## 2.6.-EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$

En la actualidad existen pocos trabajos relacionados con este sistema. Un primer estudio fue llevado a cabo por Longo y col,<sup>123</sup> los cuales establecieron la existencia de un rango relativamente amplio de solución sólida tipo circonia tetragonal. Eligiendo la composición límite del campo tetragonal en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , es decir, aquella que contiene 18 moles % de  $\text{CeO}_2$ , hicieron algunos experimentos de sinterización con adiciones de 9.5 moles % de  $\text{TiO}_2$ . Encontraron que, a  $1600^\circ\text{C}$ , se formaba una solución sólida de circonia tetragonal conteniendo una cierta cantidad de fase vítrea. Esta fase vítrea estaba ausente cuando no se añadía  $\text{TiO}_2$ . Cuando la cantidad de  $\text{CeO}_2$  era reducida, por debajo de 15 moles %, y se añadían 6 moles % de  $\text{TiO}_2$ , la única fase encontrada era circonia monoclinica en el intervalo de temperaturas de  $1200^\circ$  a  $1400^\circ\text{C}$ . Para temperaturas más altas se producía solamente un cambio: el de la aparición de una fase vítrea. En definitiva, sus estudios mostraron que la adición de  $\text{TiO}_2$  disminuía la refractariedad de los materiales basados en  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  pero no tenía efecto alguno sobre la estabilidad de las soluciones sólidas monoclinica o tetragonal de circonia.

Sobre esta base habría que tener en cuenta no solo los sistemas binarios  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  sino también el otro sistema binario  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  que, junto con los anteriores conforman el sistema ternario. En este último sistema existe un compuesto,  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ , que solamente es estable por encima de  $1230^\circ\text{C}$  y funde incongruentemente a  $1370^\circ\text{C}$ .<sup>124,125</sup> Por debajo de  $1270^\circ\text{C}$  este compuesto se descompone en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

La formación de fase tetragonal en el sistema ternario fue estudiada por Pandolfelli y col.<sup>126</sup> El autor se limitó a una sola composición: 77.04 moles %  $\text{ZrO}_2$ , 17.5 moles %  $\text{TiO}_2$ , 5.81 moles %  $\text{CeO}_2$  y encontró que se podía obtener materiales completamente densos por sinterización a  $1350^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Los materiales obtenidos presentaban una elevada resistencia a la transformación t-m inducida por tensión, lo cual conducía a una resistencia mecánica más baja y, particularmente, tenacidades también más bajas en comparación con la circonia tetragonal comercial. Los mejores resultados se obtenían cuando los materiales eran sinterizados durante 64 horas a  $1350^\circ\text{C}$ . La alta estabilidad de la circonia tetragonal se atribuía a la existencia de un cierto ordenamiento de corto alcance. Esta conclusión fue soportada con experimentos mediante MET y, sobre todo, debido a la alta

tetragonalidad del material,  $c/a = 1.0327$ , que es superior que en cualquier solución sólida tipo circonia tetragonal conocida hasta ahora. Por encima de  $1450^{\circ}\text{C}$ , la estabilidad de la circonia tetragonal se vería seriamente alterada debido a: el incremento excesivo del tamaño de grano, la reacción entre  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con la consiguiente pérdida del estabilizador de la fase tetragonal, la formación de  $\text{ZrTiO}_4$  y la posible formación de la fase pirocloro,  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

## 2.7.-EL SISTEMA BINARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$

Los primeros autores que llevaron a cabo un amplio estudio del diagrama binario  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  fueron Duwez y col.<sup>127</sup> Posteriormente, Srivastava y col.<sup>128</sup> establecieron el rango de existencia de la solución sólida de este sistema, encontrando fases desordenadas. Scott<sup>129</sup> indica la existencia de un rango de miscibilidad por debajo de la temperatura de *solidus* pero, en un trabajo posterior,<sup>130</sup> demuestra que este resultado corresponde a un estado metastable en muestras enfriadas desde altas temperaturas y propone la existencia de un fase ordenada a 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de estructura  $\text{M}_7\text{O}_{12}$ . El autor también indica una transición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hexagonal tipo C a  $2300^{\circ}\text{C}$ . Una de las contribuciones principales fue debida a Stubican y col.<sup>131</sup> que llevaron a cabo una revisión de este sistema usando las técnicas de ATD y DRX a alta temperatura y establecieron el rango de existencia de soluciones sólidas basadas en circonia e yttria. Encontraron un campo de solución sólida tipo fluorita. También determinaron una fase ordenada a 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que responde a la fórmula  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  y que se descompone a  $\approx 1250^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, Pascual y Durán<sup>132</sup> establecieron las relaciones de fase en todo el rango de concentraciones y determinaron la existencia de tres reacciones de tipo eutectoide, además de encontrar dos fases ordenadas de fórmula  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  a 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_6\text{ZrO}_{11}$  a 75 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La figura 2.7.1 muestra los diagramas binarios  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  más importantes propuestos hasta hoy.

## 2.8.-EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

Este sistema no ha sido muy estudiado por la comunidad científica. Tsukuma y col.<sup>133</sup> propusieron una sección isoterma a  $1400^{\circ}\text{C}$  en aire en la región que es rica en circonia.

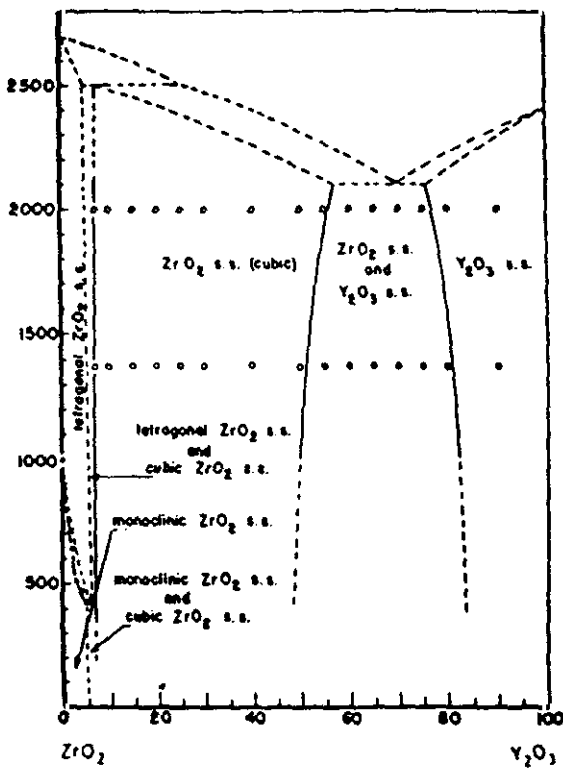


Fig.27.1a.-Diagrama de fases propuesto por P. Duwez, F.H. Brown and F.Odell, J.Electrochem. Soc., 98[9] 356 (1951).

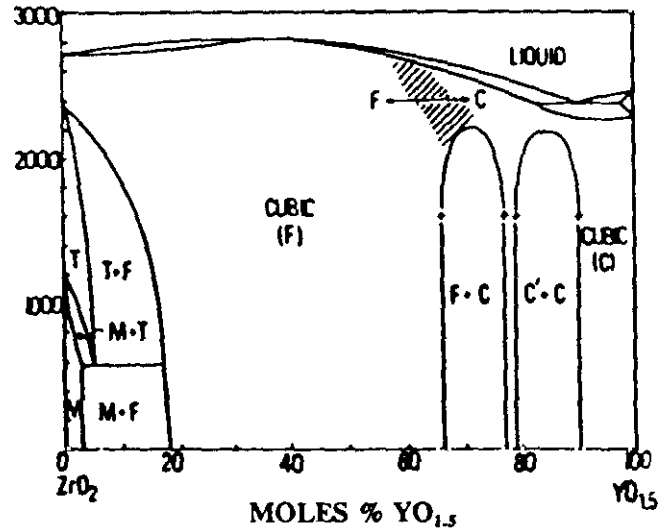


Fig.2.7.1b.-Diagrama de fases propuesto por H.G.Scott J. Electrochemi.Soc.,98[9] 356 (1951) J. Mater. Sci.,10[9] 1527-35 (1975)

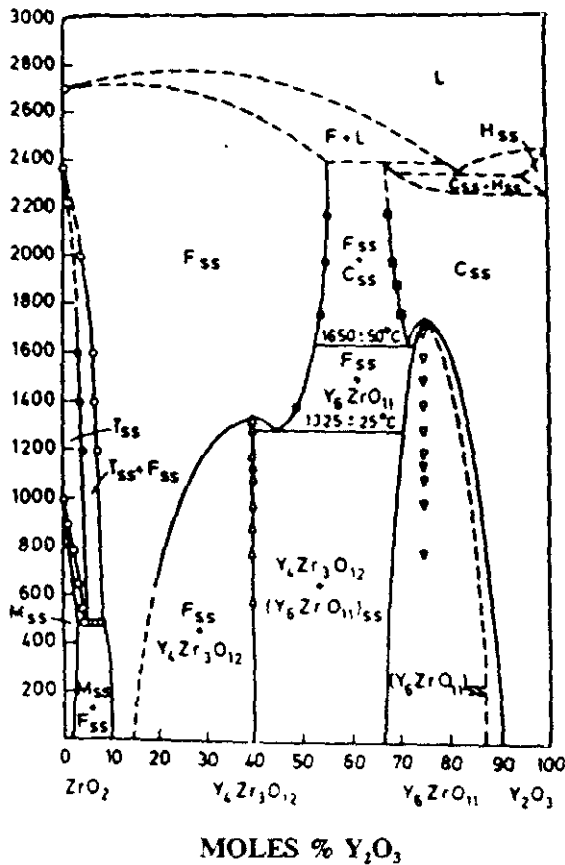


Fig.2.7.1c.-  
Diagrama de fases propuesto por C.Pascual  
y P. Durán. J.Amer.Ceram.Soc.,66[1]23-7(1983)

La presencia de  $\text{ZrTiO}_4$  a altas concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (13-18 moles %) y  $1300^\circ\text{C}$  fue observado por Pyda y Habercó<sup>134</sup> para contenidos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de hasta 3 moles %. Posteriormente, Lin y col.<sup>135</sup> mediante DRX y MEB determinaron que la solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en la circonia tetragonal  $\text{ZrO}_2$ -3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  está en torno al 14-16 moles % a  $1600^\circ\text{C}$ .

Colomer<sup>136,137</sup> estudió la sección isothermal a  $1500^\circ\text{C}$  en aire en la zona rica en  $\text{ZrO}_2$  del sistema ternario a partir del método convencional de mezcla de óxidos, tal y como se representa en la figura 2.8. Existe un campo monofásico de circonia tetragonal en solución sólida para la composición de 77 moles % de  $\text{ZrO}_2$ , 3 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y 20 moles % de  $\text{TiO}_2$  que es estable termodinámicamente a  $1500^\circ\text{C}$ . Para mayores contenidos de  $\text{TiO}_2$  aparece  $\text{ZrTiO}_4$ . Este campo bifásico se extiende hasta 50 moles % de  $\text{TiO}_2$ . Para 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y 0 moles de  $\text{TiO}_2$  aparece la fase ordenada, mencionada anteriormente<sup>132</sup>  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ . Entre 8 y 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  existe la solución sólida cúbica de circonia. Este campo monofásico se extiende hasta 18 moles % en  $\text{TiO}_2$ . Por encima de este valor pasamos a un campo bifásico en el que coexisten circonia cubica s.s. y  $\text{ZrTiO}_4$  s.s.

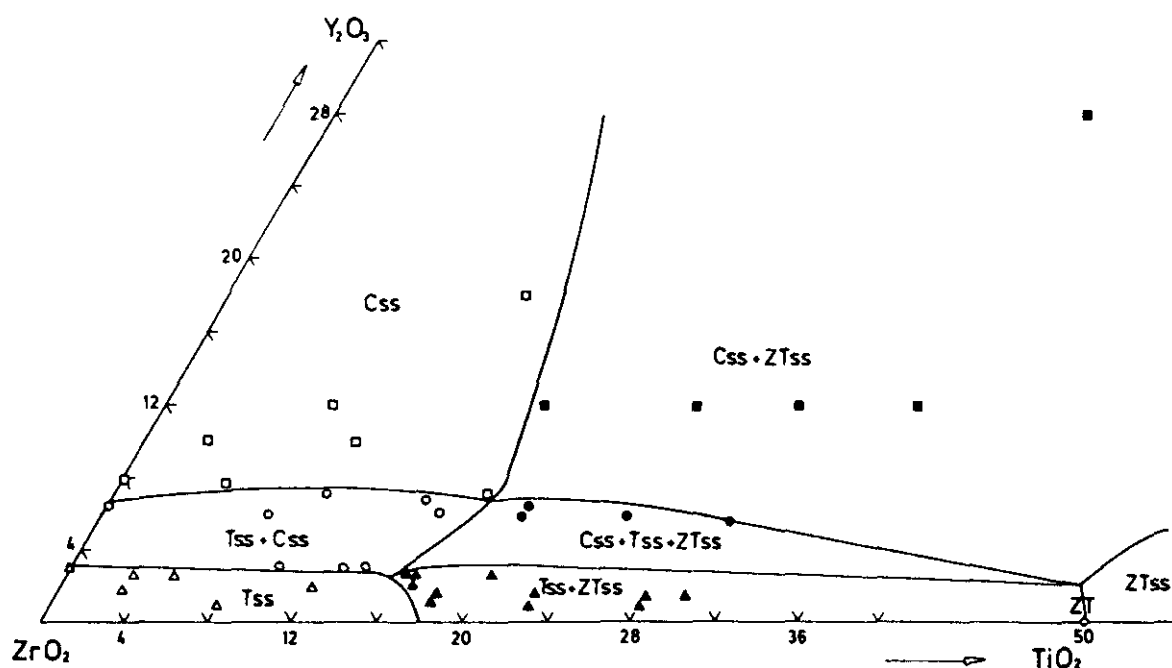


Fig.2.8.-Sección isothermal a  $1500^\circ\text{C}$  de la región rica en  $\text{ZrO}_2$  del sistema ternario  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ <sup>137</sup>.

## 2.9.-REFERENCIAS.

1. A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. **70** (10) 691 (1987).
2. C. Subbarao, Advances in ceramics, Vol. 3, pp 15, Ed. A.H. Heuer and L.W. Hobbs. The Amer. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio (1981).
3. Ping Li, I-Wei Chen and J. E. Penner-Hahn. Physical review B, 48 n.14, 10064 (1993).
4. O.Ruff and F. Ebert, Z. Anorg. Allg. Chem., **180**, 1, 19 (1929).
5. O. Ruff, F.Ebert y E.Stephen, Z Amorg. Allg. Chem. **180** (1) 215 (1929).
6. G.M. Wolten. J. Am. Ceram. Soc., **46** (9) 418 (1963).
7. G.K. Bansal y A.H. Heuer, Acta Metall., **20** 1281-1289 (1972).
8. G.K. Bansal y A.H. Heuer, Acta Metall., **22** 409-417 (1974).
9. R.C. Garvie y M.F. Goss, J. Mater. Sci., **21** 1253-1257 (1986).
10. D.K. Smith y Cline, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 5, 249 (1962).
11. R.C. Garvie, High Temperature Oxides. Editado por A.M. Alper-Academic Press, N.Y. (1970).
12. A. Rouanet, Tesis Doctoral , Montpellier (Francia), 1970.
13. R.C. Garvie, pp. 117-66 in High Temperature Oxides, Part.II Editado por A.M. Alper-Academic Press, New York, (1970).
14. D. Miche, Mater. Res. Bull., **8** (8) 943 (1973).
15. S.P. Ray y V.S.Stubican, Mater. Res. Bull., **12**, 549 (1977).
16. V.S. Stubican, R.C. Hink y S.P. Ray. J. Am. Ceram. Soc., **61** (1-2) 17(1978).
17. R.C. Garvie, R.H. Hannink y R.T. Pascoe, Nature, **258**,703 (1975).
18. A. Reckziegel, Eer. DKG. **63**, 378-385 (1986).
19. K. Gupta. J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing, J. Mate. Sci..**12** 2421-26 (1977).
20. W.D.Kingery, J.Pappis, M.E.Doty y D.C.Hill, J. Am. Ceram. Soc. **42** (8) 393 (1959).
21. C.M. Wayman,"Martensitic transformations". Science and technology of zirconia. Advances in ceramics. Vol.3, pp 64 Ed. A.H. Heuer and L.W.Hobbs. The Amer. Cer. Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1981).
22. A.G. Evans and A.H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. Vol **65**, N°5-6 pp 241-248 (1980).

23. C.M. Wayman, *Advances in ceramics*, Vol. 3, Ed. A.H. Heuer and L.W. Hobbs. The Amer. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio pp 74 (1981).
24. G.M. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.* **46** [9] pp 418-22 (1963).
25. R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82** (2) 218-24 (1978).
26. A. Heuer et al, *J. Am. Cera. Soc.*, **65** (12) 642-50 (1982).
27. L. Kauffman and M. Cohen. "Progress in Metal Physics" vol.7 pp 408, Edit. B.Chalmers and R. King, Permamon Press pp. 408, (1958)
28. F.F. Lange, en *Fracture Mechanics of Ceramics*. Vol. 6 pp 255-74 Measurements, Transformation and High Temperature Fracture, Plenum Press, USA, (1983).
29. R.C. Garvie and M.V. Swain, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1193-200 (1985).
30. R.C. Garvie, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3479-86 (1985).
31. R.C. Garvie and M.F. Gross, *J. Mat. Sci.*, **21**, 1253-57 (1986).
32. M. Ruhle and A.H. Heuer en *Advances in Ceramics* Vol. 12, pp 14-32. Science and Technology of Zirconia II. The Am. Ceram. Soc., USA, (1983).
33. J.W. Chen and Y.H. Chao, *Acta Metall.* **33** (10) 1847-59 (1985).
34. I.W. Chen and Y.H. Chao, *Acta Metall.* **31**(10) 1627-38 (1983).
35. T.K. Gupta and C.A. Anderson, en *Advances in Ceramics*, Vol. I, pp 1-24 Science and Technology of Zirconia I, The Am. Ceram. Soc., USA, (1981).
36. A.H. Heuer and M. Ruhle, *Acta. Metall.*, **33**(12) 2101-12 (1985).
37. M. Rühle and A.H. Heuer, *Advances in Ceramics*, Vol. 12, 352, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 352, (1984).
38. D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, *Acta Metall.*, **27**, 1649 (1979)
39. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer, en *Advances in Ceramics* Vol. 12, pp 352-70, Science and Technology of Zirconia II. The Am. Ceram. Soc., USA (1983).
40. T.K. Gupta and C.A. Anderson, *Cer. Eng. Sci. Prop.*, **7** (9-10) 1158-68 (1986).
41. P.E.R. Morel and J.W. Chen., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (5) 343-53 (1988).
42. J.W. Chen and Y.H. Chao *Acta. Metall.* **33** (10), 1827-45 (1985).
43. R.C. Garvie, R.H. Hannink and R.T. Pascoe, *Nature*, Vol 258, 1975, p 703.
44. P. Reyre-Didier S.I.P.C. y H. Zender-Dfi Didier Werke, *L'industrie Céramique*, N° 839 6, 449-453 (1989).
45. D.B. Marshall et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [6] C-139-140 (1987).



46. R.F. Cook et al, J. Am.Ceram. Soc., **68** [11] 604-615 (1985).
47. K.T. Faber, Proceedings of the 12th Automatics Materials Conference, Ceramic Engineering and Science, **5**, 408-39 (1984).
48. R. Stevens, Engineering Properties of Zirconia. Engineering Materials Handbook V.4 : Ceramics and Glasses, pp 775-786, ASTM International Handbook Committee. N.Y. (1991).
49. N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., Vol 59, p 49 (1976).
50. A.G. Evans and K.T. Faber, J. Am. Ceram. Soc., **67** [4] 255-260 (1984).
51. A.G. Evans, Advanced in Ceramics, Vol 12. Science and Technology of Zirconia II. p 195, Edit. by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer. Am. Ceram. Soc. Columbus OH (1984).
52. N. Claussen and M. Rühle en Adv. in Ceramics Vol 3, Science and Technology of Zirconia, 137-63 Ed. By A.H. Heuer and L.W. Hobbs. (1983).
53. D.B. Marshall and J.E. Ritter, Am. Ceram. Soc. Bull **66** [2] 309 (1987).
54. A.G. Evans and K.T. Faber, J. Am.Ceram. Soc. **67** [4] 255-60 (1984).
55. N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **59** [1-2] 49-51 (1976).
56. N. Claussen et al, Ceramics in Advanced Energy Technology, D. Reidel Publ. Co, The Netherlands, 51-86 (1984).
57. A.G. Evans en Adv. in Ceramics, Vol 3, Science and Technology of Zirconia 7, The Am. Ceram. Soc., Usa, 202-216 (1981).
58. D.B. Marshall et al., en Fracture Mechanics of Ceramics, Vol 6-Measurements, Transformation and High Temperature Fracture, 339-354. Plenum Press, USA, (1983).
59. A.G. Evans, en Evans, A.G., Fracture in Ceramic Materials 16-55. Noger Publications, USA, (1984).
60. F.F. Lange, J. Mater. Sci., **17**, 225-34 (1982).
61. Mecking et al, J. Am. Ceram. Soc., **65** [5] 242-46 (1982).
62. R.H.J. Hannink and M.V. Swain, Mat. Sci.Res. **20**, 253 (1986).
63. A.G. Evans and R.M. Cannon, Acta Metall. **34** [5] (1986) 761-800
64. A.G. Evans, Advanced in Ceramics, Vol 12. Science and Technology of Zirconia II. Edit. by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer. Am. Ceram. Soc. Columbus OH pp 195 (1984).

65. M.V. Swain and R.H.J. Hannink en Adv. in Ceramic, Vol 12-Science and Technology of Zirconic II. The Am. Ceram. Soc., USA, 225 (1987).
66. D.B. Marchall and M.V. Swain, J. Am. Ceram. Soc., **71** [6] 399-40 (1988)
67. M.J. Ready et al., J. Am. Ceram. Soc., **71** [1] C-2-6 (1988).
68. Y.W. Mai and B.R. Law, en Hugging, A.F., Am. Rev. Mat. Sci., 16 415-39 (1986).
69. R.W. Steimbrech and Schmenkel, J. Am. Ceram. Soc., **71** [5] C-271-77 (1988).
70. C.J. Fairbanks et al., en Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 8. Microstructure Methode Design and Fatigue 22-37. Plenum Press, USA 22-37 (1986).
71. P.L. Swauson et al., J. Am. Ceram. Soc., **70** [4] 279-89 (1987).
72. A. Reiche and R. W. Steimbrech, J. Am. Ceram. Soc., **71** [6] C-299-300 (1988).
73. P.F. Bucher and T.N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc., **70** [9] 651-54 (1987).
74. A.G. Evans in Ceramiss Microstructures'86-Role of Interfases. Materials Science Research Vol. 21, 775-94. Plenum Press, USA, (1987).
75. A.G. Evans et al, Acta Metall, **34** [12] 2435-43 (1986).
76. T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kunicki, L.H. Cadolf and B.R. Rossing, J. Mater. Sci., **12**, 2421 (1997).
77. T.K. Gupta, Sci. Sintering, **10**, 205 (1978).
78. M. Ruhle, N. Claussen and A.H. Heuer., Advances in Ceramics, Vol.12, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 352 (1984).
79. P. Kountouros and G. Ppetzow, Science and Technology of Zirconia V pp39. Ed. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister and R.H.J. Hannink, Technomic Publication USA, pp 39 (1993).
80. K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, in Avances Ceramics, Vol.12, Science and Tecnology of Zirconia II pp 382-90. Edited by Claussen, M, Rühle a A.H. Heuer. Am. Ceram. Soc. Columbus, OH. (1984).
81. V. Gross and M.V. Swain, "J. Aust. Ceram. Soc. **22** [1] 1-12 (1986)
82. M Shimbo, M. Itoh, M. Ueki, Y. Miyani, S. Ishihara and T. Fujita, in Avances in in Ceramics, Vol. 24A, Science and Tecnology of Zirconia III, pp 415-22. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida. American Ceramic Society, Westerville OH, 1988
83. D. J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain. Transformation Toughening of Ceramics, pp137-140. CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1989).

84. M.V. Swain, *J.Mater.Sci.Lett.*, **5**,1159-62 (1986).
85. H.G. Scott, *J.Mater. Sci.*,**10**. 1527- 35 (1975).
86. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [3] 240-242 (1986).
87. H.Schubert, *J.Am.Ceram.Soc.*,**69** [3]270-71 (1986).
88. S. Schmauder and H. Schubert, *J.Am.Ceram.Soc.***69** [7] 534-40 (1986).
89. J.W.Adams, H.H. Nakamura, R.P. Ingel, and R.W. Rice. , *J.Am. Ceram.Soc*, **68** [9] C-228-31 (1985).
90. D.J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, in *Transformation Toughened Ceramic* p 222. CRS Press, Boca Raton, FL, 1989.
91. L.Ruiz and M. J. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.***79** [9] 2331-40 (1996).
92. R. Stevens, "Engineering Properties of Zirconia". *Engineered Materials Handbook*. Vol. 4. Ceramics and Glasses. ASTM International Handbook Committee. N.Y. USA 1991
93. M. Rühle, N. Claussen and A.H. Heuer.*Science and Technology of Zirconia II*. Vol 12, p 352. *Adv. in Ceramics*. Am. Ceram. Soc. 1983.
94. T. Sato and M. Shimada, *J.Am.Ceram.Soc.*,**68** [6] 356-359.(1985)
95. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, *J.Am.Ceram.Soc.* **69** [3] 237- 40 (1986).
96. M. Yoshimura, T.Noma, K. Kawabata and S. Somiya, *J.Am. Ceram. Soc. lett.* **6** [4] 465-67 (1987).
97. M.T. Hernández, J.R. Jurado, P. Durán and J.L. Fierro, *J.Am.Ceram.Soc.*,**74**,1254-8 (1994)
98. S. Maschio and G. Farné, *Mater. Chem. Phys.* **37**,(2) (1994).
99. S. Maschio, O. Sbaizero and S. Meriani, *J. Eur. Ceram. Soc.*,**9**, 127-132 (1992).
100. T.S. Shen, T.Y. Tien and Y.W. Chen, *J.Amer.Soc.*, **75**, (5),1108-1116 (1992).
101. L. Passerini. *Gazz. Chim. Ital.*, **60** 762 (1930).
102. P.Duwez and P. Odell, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33**,274 (1950).
103. M. Guillon, J. Millet and S. Palous, *Electrochim. Acta* **13** 1425 (1968)
104. S. Roitti y V. Longo. *Ceramurgia*, **2** 97-102 (1972).
105. S.F. Palguez and Z.S. Volchenkova, *Russ J. Phys. Chem.* **34** 211 (1960).
106. V. Longo y D. Minichelli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** 600 (1973).
107. M. Yoshimura and H. K. Bowen. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **56** 301 (1977).

108. M.Yoshimura, E.Tani y S. Somiya, Solid State Ioninc, **314** 477-481 (1981).
109. E. Tani M. Yoshimura y S. Somiya, J. Am.Ceram Soc. **66** 506-510 (1983).
110. A. Rouanet, Ph. D.Thesis, Montpellier, France (1970).
111. P. Durán, M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado and C. Pascual, J. Mater. Sci. **25** 5001-5006 (1990).
112. K.Tsukuma and M.Shimada, J. Mater. Sci.,**20** [4] 1178-84 (1985).
113. K.Tsukuma, Am. Ceram. Soc. Bull., **65** [10] 1386-89 (1986).
114. H.G. Sowman and A.J. Andrews, J. Am. Ceram. Soc., **34** (10) 298-301 (1951)
115. F.H. Brown and P.Duwez, J. Am. Ceram. Soc., **37** (3) 1929-32 (1954).
116. T. Noguchi and M. Mizuno. Bull Chem. Soc. of Japan, **41** (12) 2895-9 (1968).
117. A.N. Schevchenko et al, Russian J. Inorg. Chem. **25** (9) 13789-8 (1980).
118. M.J. Banister and J.M. Barnes, J. Am. Ceram. Soc., **69** (11) C269-C271 (1986).
119. A.E. McHale and R.S. Roth, J. Am. Ceram. Soc., **69** (11) 827-32 (1986).
120. C.A. Bateman, Master Sci. Diss., Lehigh Univ. USA (1986).
121. C.A. Anderson, in Advances in Ceramics, Vol. 12-Science and Technology of Zirconic II. pp 78-85. The Am. Ceram. Soc., USA, (1983).
122. C.A. Anderson and T. K. Gupta, Advances in Ceramics, Vol. -Science and Technology of Zirconic I. pp 184-201. The Am. Ceram. Soc., USA, (1981).
123. V. Longo and L. Zodda, Ceramurgia 4(1), 3-10 (1974).
124. R.S. Roth et al, Mat. Res. Bull.,**12**,1173-1182 (1977).
125. J.P. Guha and D. Kolar, J. Am. Ceram. Soc., **56** (1), 5-6 (1973).
126. V.C. Pandolfelli, M. Rainforth an R. Stevens, J. of Mat. Sci., **25** 2233-2244 (1990).
127. P.Duwez, F.H. Brown and F.Odell, J. Electrochem.Soc., **98** [9] 356 (1951)
128. K.K.Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V. Gokhale and E.C.Subbarao, Trans. J. Br. Ceram. Soc. **73** [2], 85 (1974).
129. H.G. Scott, J. Mater. Sci., **10** [9] 1527-35 (1975).
130. H.G. Scott, J. Mater. Sci.,**12** [2] 311-316 (1977).
131. V.S. Stubican, R.C. Hink and S.P. Ray, J. Am. Ceram. Soc., **61** [1,2] 17 (1978).
132. C. Pascual and P. Durán, J. Am. Ceram. Soc.,**66** [1] 23-7 (1983).
133. K. Tsukuma, T. Takahata and T. Tsukidate, Adv. 287, Ceram., **24A**, Am. Ceram. Soc. Inc. (1988).

134. W. Pyda and H. Haberkö, *Ceram. Int.* **13**, 113 (1987).
135. C. L. Lin, D. Gan, P. Shen, *Mat. Sci. and Engineering*, **A129**, 147 (1990).
136. M.T. Colomer, *Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma. Madrid (1995).
137. M.T. Colomer, P. Durán, A. Caballero, J.R. Jurado. *Material Science and Engineering* **A229** 114-122 (1997).

## *Capítulo 3*

# ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS***

### 3.1.-PREPARACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS.

La preparación de polvos es de gran importancia en la obtención de *materiales cerámicos avanzados* ya que éstos deben cumplir una serie de características para las que fueron diseñados. Un polvo ideal debe ser puro o con cantidades controladas de impurezas y/o aditivos, químicamente uniforme, de tamaño submicrónico, esférico y desaglomerado.

El tamaño de partícula juega un papel fundamental en el proceso de densificación del material y, por tanto, en su microestructura<sup>1</sup>. Dado que la mayoría de los materiales oxídicos sinterizan vía borde de grano, cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula más activo será el polvo para el proceso de sinterización. Polvos ultrafinos con alta reactividad superficial deberían, en principio, densificar en condiciones menos drásticas de temperatura<sup>2</sup>, pero debido a su alta superficie específica tienden a formar aglomerados. De lo anteriormente expuesto se deduce que el polvo de partida debe tener un tamaño de partícula medio adecuado con objeto de que se compensen ambos fenómenos.

En el presente trabajo se han empleado dos métodos de preparación de polvos:

-*método convencional de mezcla de óxidos*

-*método no convencional por vía química*

#### 3.1.1.-MÉTODO CONVENCIONAL DE MEZCLA DE ÓXIDOS.

Este procedimiento consiste en la mezcla mecánica de los óxidos correspondientes en un molino de atricción en medio alcohólico, generalmente isopropanol o metanol, durante un tiempo determinado. En la figura 3.1.1 se representa el diagrama de flujo correspondiente a la preparación de los materiales del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  (Ce, Ti-TZP y Ti, Ce-TZP).

En la preparación de estos materiales policristalinos se ha variado el contenido de  $\text{TiO}_2$  (1-10 moles %) y se ha mantenido constante el porcentaje del contenido del  $\text{CeO}_2$  (10 y 12 moles %), o bien se ha variado el contenido de  $\text{CeO}_2$  (1 a 8 moles %) manteniendo constante el contenido de  $\text{TiO}_2$  (15 moles %). Como precursores se han usado circonia monoclinica ( $\text{ZrO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y oxalato de cerio [ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ].

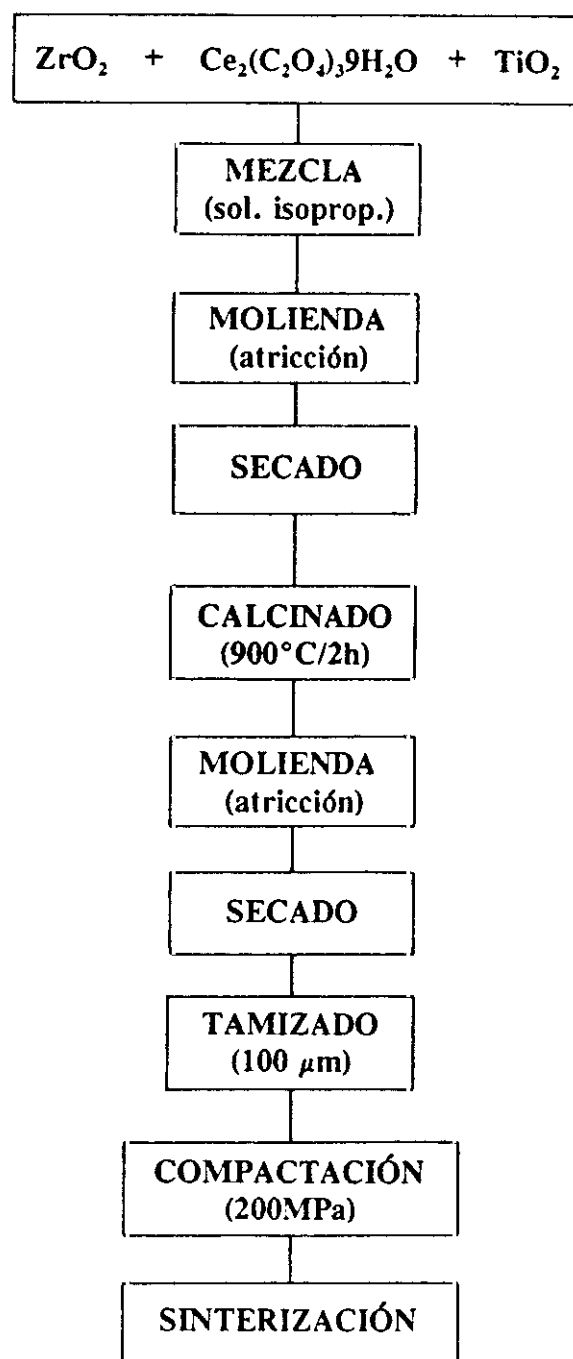


Fig.3.1.1.-Diagrama de flujo seguido para la preparación de materiales de los sistemas Ce-TZP-TiO<sub>2</sub> y Ti-TZP-CeO<sub>2</sub>



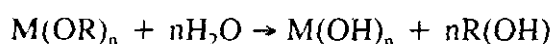
Dichos compuestos se han molido en un molino de atricción con isopropanol durante dos horas con bolas de circonia. Los polvos, una vez secos, fueron calcinados a 900°C durante dos horas en aire. Posteriormente se desaglomeraron mediante molienda, se secaron nuevamente en estufa a 70 °C y se granularon pasandolos por un tamiz de 100 µm.

### 3.1.2. Método no convencional por vía química.

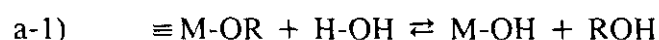
Los alcóxidos pueden representarse con la fórmula general  $M(OR)_n$ , en donde  $n$  es la valencia del metal  $M$  y  $R$  es el grupo orgánico. El uso de alcóxidos en la preparación de polvos cerámicos está basado en la alta pureza de los precursores químicos disponibles y en la posibilidad de conseguir una mezcla molecular de diferentes compuestos orgánicos. Este proceso puede conducir, debidamente realizado, a la obtención de aglomerados blandos constituidos por partículas muy pequeñas, en algunos casos nanométricas ( $< 100$  nm). Cuando se alcanzan las condiciones idóneas se pueden conseguir materiales cerámicos con microestructuras muy homogéneas con alta densidad final y a temperaturas de sinterización mucho más bajas que las habitualmente utilizadas.

Los alcóxidos metálicos reaccionan con agua para formar un amplio rango de productos de hidrólisis. La complejidad molecular y composición del polvo obtenido son influenciadas por la naturaleza del alcóxido y el grado de hidrólisis. Aunque se han utilizado varios modelos para explicar la compleja reacción de compuestos organometálicos, una versión simplificada de la reacción de hidrólisis de los alcóxidos metálicos precursores puede ser de acuerdo con las etapas siguientes:

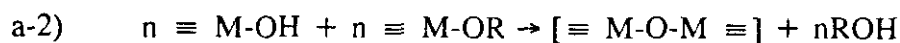
a) En una primera etapa el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar el producto intermedio de hidrólisis:



Esta primera reacción tiene lugar, según Yoldas<sup>3</sup>, de acuerdo con las dos etapas siguientes:



la cual es seguida por un proceso de polimerización tridimensional:



b) En la segunda etapa, el producto intermedio se convierte en polvo oxídico por descomposición a baja temperatura:



Un inadecuado control de ambas reacciones a y b puede conducir a alteraciones estructurales en los óxidos sintetizados, los cuales pueden dar lugar a variaciones en la sinterización, microestructura y transformaciones cristalográficas de los materiales obtenidos.

Cuando más de un componente está envuelto en el proceso de hidrólisis se pueden dar los siguientes casos:

- Que todos los constituyentes catiónicos se añadan como alcóxidos.
- Que alguno de los cationes se añada como sal metálica soluble por razones de tipo económico.

Si todos los constituyentes son alcóxidos, se debe hacer un cuidadoso control durante el proceso, ya que la velocidad de hidrólisis es distinta para cada uno de ellos y, en tal caso, se puede producir la formación de *clusters* en el que se hidrolizan más rápidamente, con lo que la homogeneidad química conseguida en solución se altera notablemente al final del proceso. En aquellos sistemas multicomponentes en el que uno de ellos es una sal metálica, como será nuestro caso, los alcóxidos se utilizan para formar la red del gel y la sal soluble se emplea para la introducción de iones modificadores.

La formación, secado y sinterización de un material cerámico dependen de las características de los precursores utilizados. Su uniformidad, tamaño de partícula y morfología superficial son de capital importancia para la producción y obtención de materiales cerámicos para ingeniería y para que sus propiedades sean reproducibles.

El objetivo que se ha de perseguir en la preparación de polvos cerámicos muy finos es, como ya se ha comentado, que sean muy uniformes, libres de aglomerados duros, químicamente homogéneos y que tengan una alta pureza. Para ello, uno de los mejores métodos es el de la *coprecipitación de hidróxidos*.

Uno de los primeros autores en utilizar esta vía fue Mazdiyasni<sup>4</sup> para la obtención de soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Partía de una solución, en un solvente común, de los alcóxidos de  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  sobre la que se goteaba agua destilada agitando fuertemente. Se obtenía un coprecipitado homogéneo de los hidróxidos que, mediante calcinación a baja temperatura, daba lugar a la solución sólida de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en  $\text{ZrO}_2$ .

En el proceso de preparación, antes de la calcinación, se ha de observar con rigurosidad la etapa de lavado de los geles. Según se haga el lavado, con agua o con alcoholes, las características del polvo calcinado pueden ser totalmente distintas y, por tanto, el comportamiento en la sinterización se verá fuertemente afectado. De ahí que para obtener polvos cerámicos con buena sinterabilidad deben estar exentos de aglomerados duros.

Los aglomerados se forman durante los primeros estados del proceso de preparación y se transforman en aglomerados duros durante el secado o la calcinación.

La formación de aglomerados durante el secado es debido a las fuerzas capilares y a la alta tensión superficial del agua. Si esta es reemplazada mediante lavado con alcoholes, cuya tensión superficial es más baja, las fuerzas capilares disminuyen y se pueden formar aglomerados blandos débilmente unidos. Como ha sido mencionado por varios autores,<sup>5-8</sup> cuando los geles de circonia se lavan con alcohol se producen aglomerados que son mucho menos porosos y mecánicamente más débiles. Durante la compactación, estos aglomerados se rompen fácilmente y se producen compactos con una distribución uniforme de la porosidad.

Si bien hasta hoy no se ha explicado con claridad a que se debe esta mejoría en el comportamiento de los aglomerados, sin embargo, se han avanzado algunas ideas de la influencia del lavado con alcohol en la estructura del gel. Así Kaliszewski y Heuer<sup>8</sup> consideran que se produce un rompimiento de los enlaces de hidrógeno que mantienen unidas las partículas a través de los iones hidroxilo, reemplazándose por grupos etoxi que forman uniones más débiles.

### 3.1.2.1.-Sistema $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $CeO_2$ .

Para la preparación de polvos cerámicos correspondientes al sistema ternario  $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $TiO_2$  por vía química se han empleado tetrabutóxidos de titanio y circonio y oxalato de cerio de alta pureza, manufacturados por la firma *Alfa Ventron*. La tabla 1 resume las características principales de los precursores empleados. En la figura 3.1.2 se representa el diagrama de flujo seguido para la obtención de dichos materiales.

**TABLA 3.1**  
**ESPECIFICACIONES DE LAS MATERIAS PRIMAS**

	Tetrabutóxido de circonio	Tetrabutóxido de titanio	Oxalato de cerio
Fórmula	$(C_4H_9O)_4ZrC_4H_9OH$	$Ti(C_4H_9O)_4$	$[Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O]$
Peso molecular	457.81	340.35	706.44
Densidad ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.05	0.995	-

Las cantidades necesarias de tetrabutóxidos para cada una de las composiciones se midieron separadamente y se mezclaron con alcohol isopropílico puro, ligeramente acidulado con unas gotas de  $HNO_3$  para evitar la hidrólisis de los alcóxidos. Por otra parte, la cantidad necesaria de oxalato de cerio fue diluida también en alcohol isopropílico ligeramente acidulado, agitando continuamente para conseguir una suspensión homogénea después de aproximadamente 30 minutos. A dicha suspensión se le añade las soluciones de tetrabutóxidos de circonio y titanio, obteniéndose una solución opaca de color ligeramente amarillento. La adición de  $NH_4OH$  a esta solución, procurando mantener siempre un pH entre 9 y 10, permite obtener una coprecipitación simultánea de los tres cationes  $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  y  $Ce^{4+}$ , consiguiéndose un precipitado homogéneo mediante agitación posterior durante varios minutos en un equipo *ultra turrax T50*.

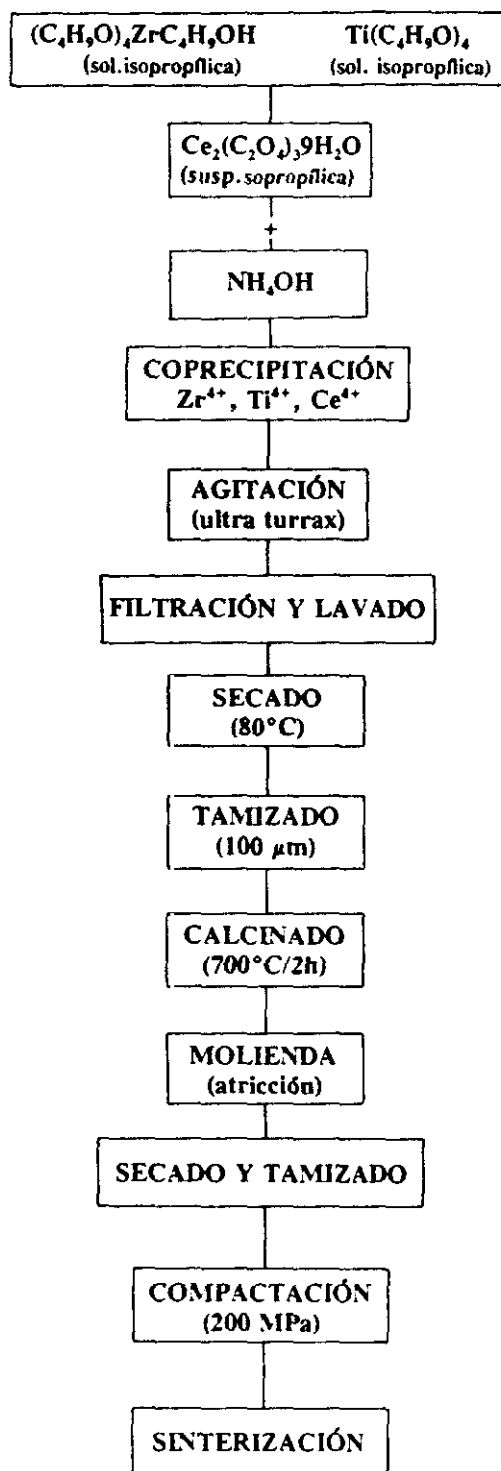


Fig.3.1.2.-Diagrama de flujo seguido para la preparación de materiales del sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ .

Los polvos fueron separados del líquido por filtración a vacío en un embudo Bucknell. A continuación, el precipitado se suspende nuevamente en alcohol isopropílico puro suficiente para formar una suspensión fluida, permitiendo un lavado eficaz de las partículas y separando los polvos del líquido por filtración a vacío. Esta operación de lavado se repite, como mínimo, tres veces. Finalmente, el precipitado lavado se seca lentamente a 80 °C y el material resultante se tamiza a través de una malla de 100  $\mu\text{m}$  de luz.

Los polvos, así preparados, se calcinan a 700 °C durante 2 horas en aire y después se muelen en molino de atrición con alcohol isopropílico puro y bolas de circonia durante 2 horas. Después de secado, el material se granula nuevamente mediante tamizado.

### 3.1.2.2. Sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

En el caso del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , se parte de una circonia comercial  $\text{ZrO}_2$ -3moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , (Tosoh Co.) con estructura tetragonal, la cual se suspende en medio isopropílico mediante agitación. A esta suspensión se le añade una solución conteniendo la cantidad necesaria de tetrabutoxido de titanio en alcohol isopropílico ligeramente acidulado hasta obtener una suspensión homogénea que contiene las partículas de circonia tetragonal y los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en solución. La adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a esta suspensión, manteniéndose el pH por encima de 9, provoca la precipitación del hidróxido de titanio  $[\text{Ti}(\text{OH})_4]$  y, una vez completada la precipitación, se sigue agitando durante 30 minutos para homogeneizar la mezcla. Se lava con una mezcla de agua + alcohol isopropílico (50%) para eliminar el  $\text{NH}_4\text{OH}$  residual y, finalmente, se vuelve a lavar otras dos veces con alcohol isopropílico puro. Los polvos se separan del líquido por filtración y después se secan a 80°C. A continuación el material se calcina a 550°C durante 2 horas, se muele en molino de atrición durante 2 horas con alcohol isopropílico puro y bolas de circonia, se seca nuevamente y se granula mediante un tamiz de 100  $\mu\text{m}$ .

En la figura 3.1.3 se muestra el diagrama de flujo que se ha seguido para la preparación de estos materiales.

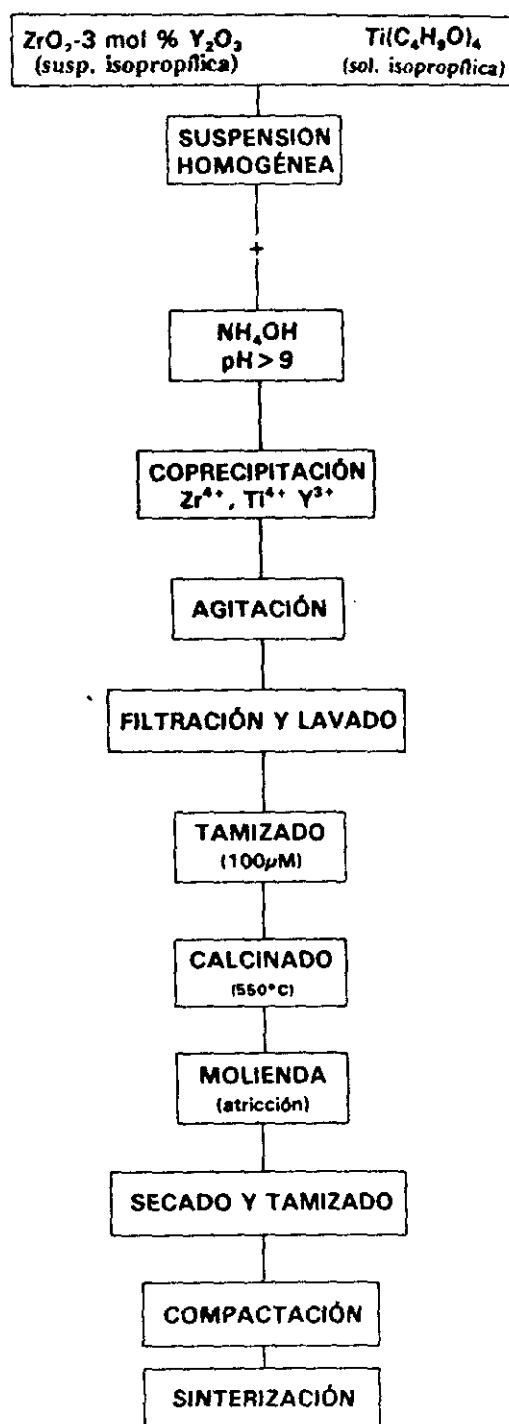


Fig.3.1.3.-Diagrama de flujo seguido para la preparación de materiales del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  por el método no convencional.

### 3.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

#### 3.2.1.-ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO.

El control de los polvos coprecipitados se llevó a cabo en un espectrómetro secuencial de emisión de plasma de acoplamiento inductivo ICP, basado en la ionización de un gas (Ar) por la acción de una corriente inducida de alta frecuencia, generando así un plasma que libera una energía que provoca la excitación de los átomos.

Las radiaciones que emiten dichos átomos se recogen en una red holográfica de difracción que separa las radiaciones y permite identificar los diferentes elementos existentes en las muestras objeto de análisis. Se ha empleado un equipo *modelo JY-38VHR de la firma Jobin-Ibon*, que consta de un monocromador de alta resolución (3600 líneas mm<sup>-1</sup>). En general, los resultados se correspondían muy bien con las composiciones preparadas.

#### 3.2.2.-SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET)

La determinación de la superficie específica de los diferentes polvos calcinados se llevó a cabo mediante el método volumétrico de adsorción de gases conocido como BET, debido a los autores Brunauer, Emmet y Teller.<sup>9</sup> La ecuación BET responde a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{X[(\frac{P_o}{P})-1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P_o}$$

siendo:

P, presión del adsorbato.

P<sub>o</sub>, presión de vapor en equilibrio de saturación del adsorbato a la temperatura del baño de enfriamiento.

X, peso del adsorbato a una presión relativa dada P/P<sub>o</sub>.

X<sub>m</sub>, peso del adsorbato requerido para cubrir la superficie con una capa molecular.

C, constante, que es función de la energía de interacción adsorbato-adsorbente.



Representando el primer término de la ecuación frente a las presiones parciales,  $P/P_0$  y seleccionando el rango de dicha relación en donde se cumple la linealidad ( $\sim 0.05-0.35$ ), se obtiene el valor del coeficiente angular  $C-1/X_m C$  y de la ordenada en el origen  $1/X_m C$ .

A partir del valor de  $X_m$  se deduce la superficie específica  $S_e$  de acuerdo con la relación:  $S_e(m_2/g) = X_m(moles/g) N_A(molec./mol) \sigma_{N_2}(m_2/molec.)$ . Siendo  $N_A$  el número de Avogadro y  $\sigma_{N_2}$  el área de una molécula de  $N_2$  ( $\sigma_{N_2} = 16.2 \text{ \AA}^2 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/molec$ ).

Para la determinación de la superficie específica se utilizó  $N_2$  líquido como adsorbato. El equipo utilizado fue un analizador *Monosorb Surface Area Analyzer MS-13* de la firma *Quanta Chrome*. Previamente a la realización de la medida, los polvos se sometieron a un tratamiento de degasificación a  $150^\circ\text{C}$  durante 60 minutos.

### 3.2.3.-ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO.

Las curvas de distribución de tamaño de partícula se han obtenido mediante la técnica estadística de sedimentación. Para lo cual se utilizó un equipo *Micrometrics Sedigraph 5000 ET*. Las muestras se prepararon mediante una suspensión en etanol con un contenido de sólidos del 2% en volumen. Antes de realizar la medida la suspensión se puso en un baño de ultrasonidos para romper los posibles aglomerados.

### 3.2.4.-MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Los polvos obtenidos, una vez calcinados y molidos, fueron puestos en suspensión alcohólica y desaglomerados durante diez minutos en un baño de ultrasonidos para su observación por MET. De esta forma es posible conocer su morfología así como la estructura de los aglomerados presentes. Se utilizó un equipo *JEOL modelo JEM 2000 FX*, empleando una tensión de aceleración de electrones de 200 KV.

### 3.2.5.-MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Los polvos se analizaron también mediante microscopía electrónica de barrido con

objeto de conocer la morfología de los mismos y su estado de aglomeración. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de la casa Zeiss modelo DSM 950, que posee un poder de resolución de 7 nm. El voltaje acelerador fue de 20 KV.

El polvo antes y después de calcinado se puso en suspensión alcohólica y se desaglomeró en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. La suspensión se monta sobre un porta y se cubre con un metal conductor evaporado en vacío (Au).

### 3.2.6.-ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.

Esta técnica relaciona determinados parámetros físicos o químicos de una determinada muestra con los cambios de temperatura. Dicha técnica registra las diferencias de temperatura entre la muestra objeto de estudio y un material de referencia, normalmente  $\alpha$ -alúmina, cuando ambas muestras se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a una velocidad controlada. Los análisis térmicos más utilizados son el *Análisis Térmico Diferencial (ATD)* y el *Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)*.

Mediante el ATD se detectan los cambios de temperatura debido a un desprendimiento de calor de la muestra en relación con la de referencia. En el termograma aparecen una serie de picos cuya posición viene determinada por la composición química, estructura cristalina de la sustancia así como los cambios energéticos (reacciones exotérmicas y endotérmicas), debidos a reacciones que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra.<sup>10</sup> Un termograma indica a qué temperatura tiene lugar cada uno de los cambios energéticos y si las reacciones que los definen son con absorción o con desprendimiento de calor.

Mediante el ATG se detectan las variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico.

Las curvas ATD y ATG se obtienen de forma conjunta mediante un termoanalizador NETZSCH modelo STA-409 conectado a un ordenador para el control de temperatura.

Se utilizaron crisoles de platino y cantidades de muestra entre 100 y 400 mg.

El rango de temperatura fue de 30 a 1500 en unos casos y de 30 a 800 en otros. Las velocidades de calentamiento también oscilaron entre 2 y 10 °C/min.

### 3.2.7.-DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).

Mediante la aplicación de esta técnica fue posible la determinación de los parámetros reticulares así como el tamaño de cristalito de los polvos calcinados.

Se utilizó un difractómetro *Siemens Modelo D5000* con un generador *Kristalloflex 710*, totalmente computerizado. Las condiciones de trabajo empleadas fueron las siguientes: voltaje 50 kV, intensidad 30 mA y velocidad de barrido 1°/min. La radiación utilizada fue la  $K\alpha_1$  del Cu ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) con filtro de Ni, para ángulos de  $2\theta$  comprendidos entre 20° y 76°. El portamuestras, en todos los casos, era giratorio (60 rpm) con objeto de eliminar la influencia del tamaño de grano así como de la orientación y la morfología de los mismos.

La determinación del tamaño de cristal de los polvos se estudió a través del método Debye-Scherrer<sup>11</sup> basado en la medida de la semianchura de los picos de difracción más intensos de las fases a determinar.

La fórmula empleada viene dada por:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \frac{2\theta_m}{2}}$$

siendo:

$d$ , tamaño del cristalito ( $\text{\AA}$ )

$\lambda$ , longitud de onda de la radiación  $K_{\alpha 1}$  del Cu = 1.5418  $\text{\AA}$

$B$ , ensanchamiento corregido del pico  $(B_m^2 - B_{Si}^2)^{1/2}$

$B_m$ , semianchura del pico de la muestra

$B_{Si}$ , semianchura del pico de Si utilizado como referencia ( $2\theta = 28.45^\circ$ )

$\theta_m$ , ángulo de máxima intensidad de pico en radianes

### 3.3.- CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los polvos una vez caracterizados, se sometieron a un prensado isostático en un equipo Modelo 60000 PSI, N° So2814 de la firma *National Forge Europe Pressure Systems Division* y se emplearon presiones de 200 MPa para la configuración de cilindros de 1 cm de diámetro. A partir de los mismos se obtuvieron, mediante micro-corte, las muestras para los distintos estudios de caracterización.

#### 3.3.1.-POROSIMETRÍA.

La determinación de la distribución de tamaños de poros en los polvos compactados se llevó a cabo mediante porosimetría de mercurio (PHg). El método se basa en el fenómeno de capilaridad de los cuerpos porosos. Mediante una presión elevada el líquido, que no moja al sólido, penetra en los capilares de la muestra. El equipo utilizado se denomina *Autopore II 9220 Micromeritics* con un rango de presiones de intrusión de Hg bidestilado comprendidas en el intervalo 1.33-414 MPa y un poder de resolución de  $\pm 1\%$ . Las muestras, previamente desgasificadas, se introdujeron en el portamuestras a temperatura ambiente a vacío hasta una presión de  $4 \cdot 10^{-3}$  MPa durante 5 minutos. El ciclo empleado fue de 200 puntos experimentales en todo el rango de presiones.

#### 3.3.2.-SINTERIZACIÓN.

La sinterización es el resultado de un movimiento de átomos térmicamente activados. Es un proceso por medio del cual el polvo compactado es calentado por debajo de la temperatura de fusión de cualquiera de sus fases presentes que lo forman y se denomina sinterización en estado sólido.

En la sinterización, los procesos de difusión van a ser los dominantes y, por tanto, requieren un determinado umbral energético  $E_a$  (energía de activación) para realizar el movimiento atómico o iónico. Junto a este aporte energético se requieren espacios físicos para que el transvase de materia se pueda desarrollar.

El proceso de sinterización está usualmente dividido en estadios basados en cambios geométricos que ocurren durante la evolución microestructural, a partir de un conjunto de partículas individuales, a una estructura policristalina densa. Durante este proceso se produce una disminución de la energía libre total del cuerpo hasta un estado de mínima energía debido a la reducción de la energía libre interfacial.

En sistemas ideales es posible conseguir densidades teóricas mediante una temperatura y tiempo adecuados. Sin embargo, en sistemas reales, no siempre es posible conseguirlo.

La sinterización de las muestras se realizó en un horno eléctrico de Kantal (*Rapid High Temperature Furnace de 1700°C*) a distintas temperaturas y velocidades de calentamiento y enfriamiento, de acuerdo con los programas establecidos previamente para los distintos sistemas.

### 3.3.3.-DILATOMETRÍA.

Se realizaron estudios dilatométricos, a velocidad de calentamiento constante, en dos tipos de muestras. Para los estudios de contracción lineal en función de la temperatura se utilizaron muestras cilíndricas compactadas en verde. Y para los estudios de cambio de fase se emplearon muestras previamente sinterizadas.

El equipo dilatométrico utilizado es el modelo 229402-EP de NETZSCH. Consiste esencialmente en un horno eléctrico horizontal en donde se coloca la muestra con un dilatómetro que registra, de una manera continua, la contracción /dilatación así como la temperatura de medida mediante un equipo eléctrico necesario para registrar dichos datos a través de un transductor lineal variable diferencial (LVDT). Un termopar colocado junto a la muestra nos va dando la temperatura. El tubo del horno es de alúmina recristalizada de alta pureza el cual se ha bobinado con fibra de grafito como elemento calefactor de tal manera que la temperatura sea uniforme en el centro del horno. Para evitar la oxidación del grafito se hace pasar durante todo el proceso de calentamiento y enfriamiento una corriente de gas argón.

### 3.3.4.-DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X se utilizó en la caracterización de muestras sinterizadas para la identificación de fases presentes así como la determinación de los parámetros reticulares. El equipo y las condiciones de trabajo se describieron en 3.2.7.

Para la mayoría de las muestras se obtuvo un perfil completo de RX, sin embargo, para determinar la composición de fases se dio especial atención a los intervalos de  $2\theta=26$  a  $34^\circ$  y  $2\theta=72$  a  $76^\circ\text{C}$ .

El primero de ellos fue usado para detectar la presencia de  $\text{TiO}_2$ ,  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  y  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Dado que los picos característicos de las fases  $t\text{-ZrO}_2$  y  $c\text{-ZrO}_2$  coinciden a ángulos bajos se usó, en este caso, el perfil de rayos X en el intervalo de  $2\theta = 72$  a  $76^\circ\text{C}$ . En el mismo se pueden distinguir los picos (004) y (400) de la fase tetragonal y el pico 400 de la fase cúbica.

En ausencia de la fase cúbica, la relación de fase monoclinica a tetragonal fue calculada a partir de las intensidades integradas de los picos (111) y (1 $\bar{1}$ 1) de la fase monoclinica y (111) de la tetragonal. La fracción de la fase monoclinica, cuando ambas fases están presentes, se puede calcular a partir de la expresión dada por Garvie<sup>12</sup>:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(1\bar{1}1)}{I_m(111) + I_m(1\bar{1}1) + I_t(111)}$$

donde los subíndices m y t se refieren a las fases monoclinica y tetragonal e  $I(h,k,l)$  es el área de la línea de difracción indicada por los índices de Miller.

### 3.3.5.-MICROSCOPÍA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA.

Las muestras sinterizadas y pulidas especularmente se observaron por microscopía óptica de luz reflejada, con objeto de obtener una primera información de la efectividad del ataque térmico, de su microestructura, de su porosidad y de la homogeneidad de las mismas. Para ello se utilizó un microscopio *Carl Zeiss HP-1*, con una resolución de  $1\ \mu\text{m}$ .

### 3.3.6.-MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Las muestras pulidas y tratadas térmicamente durante 10 minutos a una temperatura del orden de un 10 % menor que la de sinterización, fueron observadas por MEB para conocer su microestructura, tamaño de grano y fases presentes. La determinación del tamaño medio de grano se llevó a cabo por un método de interceptación<sup>13</sup> sobre un mínimo de 300 granos, teniendo en cuenta el número de intersecciones que se producen entre las líneas y los bordes de grano mediante la fórmula siguiente:

$$TG = \frac{fL}{N_l N_a}$$

siendo:

TG, tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )

L, longitud de cada línea sobre la que se miden las intersecciones (m)

f, factor de forma (= 1.5 para partículas esféricas)

$N_l$ , número de intersecciones a lo largo de la longitud de la línea

$N_a$ , número de aumentos de la fotografía sobre la que se mide

### 3.3.7.-ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO.

La transformación mantensítica *tetragonal-monoclínica* transcurre de forma dramática alrededor de 200°C, y esta se favorece cuando el material se encuentra en presencia de vapor de agua. Con objeto de conocer la influencia de los dopantes en la estabilidad de la fase tetragonal, se han sometido las muestras a ensayos de envejecimiento en las condiciones más desfavorables posibles, tanto en aire como en agua.

Los ensayos de envejecimiento en aire se realizaron en una mufla eléctrica con control de temperatura y un error de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Y los ensayos en condiciones hidrotermales se realizaron utilizando pequeños reactores de acero inoxidable recubiertos totalmente de teflón.

Las muestras se colocan en el interior del reactor, previamente sinterizadas, sumergidas en agua destilada, tal y como se representa en la figura 3.3.1. La temperatura de ensayo se fijó en  $180^{\circ}\text{C} \pm 2$  y la presión era la presión del vapor de agua a dicha temperatura. Se emplearon tiempos de hasta 1000 horas, que son suficientes para la fiabilidad de los resultados.

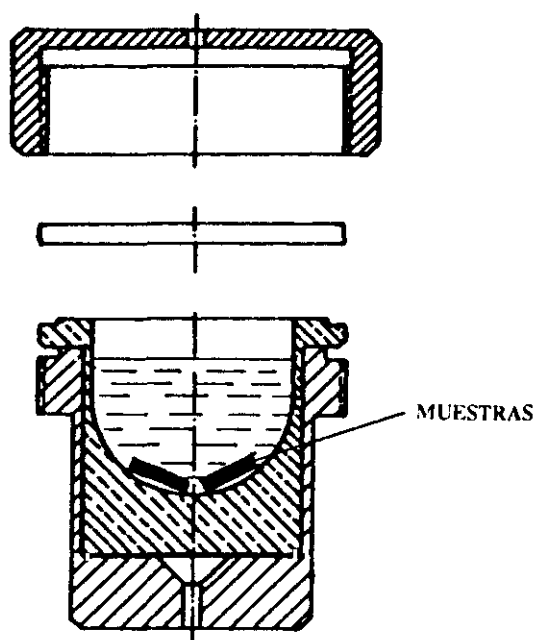


Fig.3.3.1.-Dispositivo de ensayos de envejecimiento hidrotérmico.

### 3.3.8.-CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS).

La técnica de *Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)* se basa en la utilización de un haz monocromático de Rayos X que se emplea para irradiar la muestra. Los fotones que componen dicha radiación tienen un poder de penetración en la materia de  $\approx 10 \mu\text{m}$ . Estos fotones interactúan con los orbitales más profundos de los átomos que se hallan en la superficie de la muestra. Por efecto de esta interacción, los electrones excitados salen arrancados de sus correspondientes orbitales (efecto fotoeléctrico). El análisis de la energía cinética de estos electrones permite la identificación de los átomos en la superficie.



Conviene resaltar que el recorrido libre medios de los  $e^-$  fotoionizados es de 0.5-4 nm. Esta circunstancia hace que experimentalmente sean analizados los átomos de, aproximadamente, las primeras 10 capas atómicas. Los  $e^-$  de átomos en capas inferiores sufren colisiones en su trayectoria que alteran su energía cinética, imposibilitando la identificación de la especie química de la que provienen<sup>14</sup>. Los electrones emitidos poseen energías cinéticas que vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_s$$

siendo:

KE, energía cinética del  $e^-$  emitido

$h\nu$ , energía del fotón incidente

BE, energía de enlace del orbital atómico del que procede el  $e^-$  emitido.

$\Phi_s$ , función del trabajo del espectrofotómetro

La energía de enlace o ligadura BE, (*Binding Energy*) puede considerarse como el potencial de ionización del orbital involucrado en el proceso. De este modo, el entorno químico que posea el átomo que sufra la pérdida fotoelectrónica determinará el valor de la energía de enlace. Es decir si, junto al átomo que se pretende analizar, existen átomos o compuestos químicos que retiren densidad electrónica, los electrones del átomo inicial perciben una atracción electrostática mayor. Por tanto su energía de enlace sube proporcionalmente a la capacidad de retirar carga de los grupos químicos vecinos.

La espectroscopía, a nivel de las capas electrónicas internas, es estrictamente un análisis de composición química en la superficie. Puesto que estas capas electrónicas presentan niveles de energías característicos para cada especie atómica, la observación de determinados picos de energía de enlace en un espectro de XPS es una indicación de la presencia en la región de la superficie de una especie elemental particular. De esta forma, con un espectro de XPS, se pueden determinar las especies presentes en la región de la superficie analizada. La información adicional dada por la posición exacta del pico puede entonces indicar el estado químico del elemento correspondiente.

La técnica XPS presenta muy pocos problemas de acumulación de cargas sobre la superficie de la muestra. Este hecho se atribuye a aspectos tales como son, la baja sección de choque de absorción del fotón y la baja sección de choque de absorción de los rayos X cuando se compara con la de los electrones.

Los espectros fotoelectrónicos se registraron con un espectrómetro *Leybold LHS-10* equipado con una fuente de rayos X con ánodo de magnesio y de aluminio, que opera a 12 Kv y 10 mA. El analizador para la medida de la energía cinética de los electrones es semiesférico.

El vacío residual típico durante la toma de los espectros es de  $4 \times 10^{-9}$  Torr. Se realizaron barridos sucesivos hasta tener una buena relación señal-ruido. El paso de energía del analizador se fijó en 50 eV para obtener un compromiso razonable entre resolución y tiempo de adquisición de datos.

### 3.3.9.-ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS).

La *Espectroscopia de Absorción de Rayos-X* es una técnica que da información básica sobre la estructura geométrica y propiedades electrónicas de la materia condensada. Esta técnica es especialmente útil en sistemas en donde la ausencia de un orden atómico de largo alcance hace inviable el uso de técnicas de difracción<sup>15</sup>.

Esta técnica se ha empleado para obtener información sobre la estructura en términos de entornos locales alrededor del átomo de titanio en las muestras.

Si la energía del haz de rayos X supera la energía de enlace de un nivel interno (1s) de un cierto átomo considerado, se puede producir, según la probabilidad de absorción de rayos X, la excitación de un electrón de ese nivel interno, provocando la ionización del átomo y la emisión de un electrón al vacío. Ello se refleja en un aumento brusco en la sección eficaz de absorción de rayos X del átomo considerado (*umbral de absorción*). Según la diferencia entre la energía de enlace del nivel interno y la de los rayos X, el electrón emitido al vacío posee una cierta energía cinética.

Si la intensidad del rayo transmitido es monitorizado con respecto a la energía, se puede registrar un espectro de absorción de rayos-X. En dicho espectro el coeficiente de

absorción de rayos-X,  $\mu(E)$  se obtiene de acuerdo con la relación de Lambert:

$$\mu(E)x = \ln(I_0/I)$$

en donde,  $x$  representa el espesor de la muestra,  $I_0$  la intensidad de los fotones de rayos-X que entran e  $I$  la intensidad de los fotones de rayos-X transmitidos. El coeficiente de absorción de rayos-X se compone de dos contribuciones: La primera es una componente monótona decreciente, presente a más bajas y más altas energías que el umbral de absorción. La segunda es una componente oscilatoria. De ahí que el coeficiente de absorción dependiente de la energía  $\mu(E)$  pueda representarse como:

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)]$$

Siendo  $\mu_0(E)$  la parte monótona decreciente del coeficiente de absorción, y  $\chi(E)$  su parte oscilatoria.

En un modelo mecanocuántico, el electrón emitido representa una onda esférica con origen en el átomo central emisor y con la longitud de onda correspondiente a dicha diferencia en energía.

En el caso de que el átomo considerado se encuentre dentro de un sólido, la onda esférica puede ser parcialmente retrodispersada por los átomos vecinos, generándose ondas con un sentido de propagación inverso que interfieren con la onda esférica original de forma constructiva o destructiva, según sus diferencias en fase. Estas interferencias originan, en el lugar del átomo central, una modulación de la sección eficaz de absorción del átomo considerado. En el espectro de absorción de rayos X aparecen, tras el umbral de absorción del nivel electrónico considerado, oscilaciones debidas a las interferencias mencionadas con amplitudes de hasta un 10% en relación con la altura del salto de absorción y con una extensión de hasta unos cientos de eV a partir del umbral. Como las diferencias de fase

entre la onda esférica original y la retrodispersada dependen de las distancias entre el átomo emisor y los vecinos dispersantes, y la magnitud de la retrodispersión está determinada por la naturaleza y el número de los átomos vecinos, las oscilaciones en la sección eficaz de absorción contiene información sobre el tipo, número y distancia de los átomos vecinos que rodean el átomo emisor.

Ya que la probabilidad de la retrodispersión por los átomos vecinos es más alta para longitudes de ondas más grandes, los defectos de dispersión múltiple ocurren principalmente para energías cerca del umbral de absorción, por lo que se ha denominado esta zona (hasta ~ 50 eV tras el umbral de absorción) XANES, "*X-ray Absorption Near Edge Structure*".

Para energías más altas solo ocurren prácticamente efectos de dispersión simple (a partir de, aproximadamente, 50 eV tras el umbral de absorción), los cuales dan lugar a una estructura fina en la sección eficaz de absorción de tipo sinusoidal. Esta región se denomina zona EXAFS, "*Extended X-ray Absorption Fine Structure*".

Las dos partes del espectro de absorción de rayos X, tanto XANES como EXAFS contienen por lo tanto información sobre la estructura local del entorno alrededor del átomo central considerado. Por la complejidad de los fenómenos de dispersión múltiple en los espectros XANES, estos se utilizan de forma cualitativa como huella dactilar para comparar con los espectros de un patrón de estructura conocida. Por otro lado, las oscilaciones de los espectros EXAFS se han analizado por métodos de ajuste cuantitativo una vez extraídas del espectro original y presentadas frente a la longitud de onda. En este procedimiento se ajustan, en relación con datos cristalográficos conocidos de un patrón, los parámetros estructurales del entorno local del átomo considerado, tales como *números de átomos vecinos*, *distancias de coordinación*, *factores de Debye-Waller* y *energía de enlace del electrón*, que tienen en cuenta el movimiento térmico y/o la desviación estadística de la distancia promedio de un cierto átomo vecino considerado. El procedimiento consiste en ajustar las oscilaciones EXAFS por mínimos cuadrados y su TF, que es función de la distribución radial de átomos, a valores de  $R$  relacionados con las distancias reales de coordinación con respecto al átomo central emisor. El área de estos picos está relacionada con el número y tipo de átomos a esta distancia. Por otro lado, la anchura de los picos está determinada por el movimiento térmico y/o la distribución radial estadística de los átomos en la esfera considerada, reflejándose en

el denominado factor de Debye-Waller.

Una ventaja de XAS es que se puede obtener información estructural de materiales incluso cuando no estén en estado cristalino como se requiere para la DRX. En la literatura puede encontrarse una descripción completa de los principios teóricos que gobiernan la absorción de rayos X en materia condensada y de los procedimientos prácticos utilizados en la adquisición, elaboración e interpretación de los espectros XAS.

Todas las medidas XAS se llevaron a cabo en el *Sincrotrón LURE* en Orsay, Francia. Para las muestras que contienen titanio se registraron los espectros XAS en el umbral de absorción del nivel K de titanio a  $\sim 4980$  eV utilizando la radiación sincrotrón del anillo de almacenamiento DCI de 1.85 GeV de energía y con una corriente promedio de 250 mA. Los espectros se registraron entre 4900 y 5600 eV utilizando un monocromador de doble cristal de Si (111) en la línea D44 (2-30 keV) y un detector de rendimiento total que consistía en una cámara de ionización de helio que estaba en contacto con la superficie de la muestra recogiendo todos los electrones emitidos capaces de ionizar el helio. Este método de detección es, por lo tanto, sensible a la superficie de la muestra examinada.

Los espectros de la zona EXAFS se analizaron con un paquete de programas (DOS) para PC desarrollado por D. Bonin y col. (ref.25-cap.4). Se obtuvieron los parámetros anteriormente mencionados: índices de coordinación ( $N$ ), distancias de los átomos vecinos ( $R$ ) y factores Debye-Waller ( $\sigma$ ) a partir de un ajuste por mínimos cuadrados para reproducir las oscilaciones EXAFS, utilizando las fases y amplitudes teóricas propuestas por A.G. McKale y col. (ref.27 cap.4), las cuales se contrastaron para las muestras de referencia.

### 3.3.9.1.-EXAFS

Cualitativamente, el fenómeno EXAFS puede ser entendido considerando que la absorción de un fotón de rayos-X es proporcional a la probabilidad de transmisión y este en giro depende del estado inicial y del estado final del electrón. El estado inicial es el electrón localizado en el nivel central y el estado final es la suma del fotoelectrón emitido más el fotoelectrón retrodispersado por los átomos vecinos. Puesto que la energía de los fotones de rayos-X absorbida es modificada durante la adquisición del espectro, la energía cinética del

fotoelectrón expulsado, dada por la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace del electrón en el átomo, también es modificada. Estos procesos de interferencia producen cambios oscilatorios en la densidad del electrón en el nivel del corazón excitado, produciendo pues, el incremento y decremento observado en la probabilidad de absorción del fotón de rayos-X. La gráfica cualitativa del fenómeno EXAFS (ver figura 3.3.2) transferida a una expresión matemática para una muestra isotrópica, sin efectos de dispersión múltiple, toma la forma siguiente:

$$\chi(k) = \sum \frac{N_i}{kR_i^2} S_o^2(k) F_i(k) \exp(-2R_i/\lambda(k)) \exp(-2k^2\sigma_i^2) \sin(2kR_i + \Phi_i(k))$$

siendo:

$\chi(k)$ , parte oscilatoria del coeficiente de absorción

$k$ , vector de onda del fotoelectrón

$N_i$ , índice de coordinación de átomos a la distancia  $R_i$  del átomo absorbido

$S_o^2(k)$ , factor de reducción de la amplitud

$F_i(k)$ , función de amplitud de retrodispersión de cada clase de átomo vecino

$\lambda(k)$ , recorrido libre principal del fotoelectrón

$\sigma_i^2$ , factor de Debye-Waller

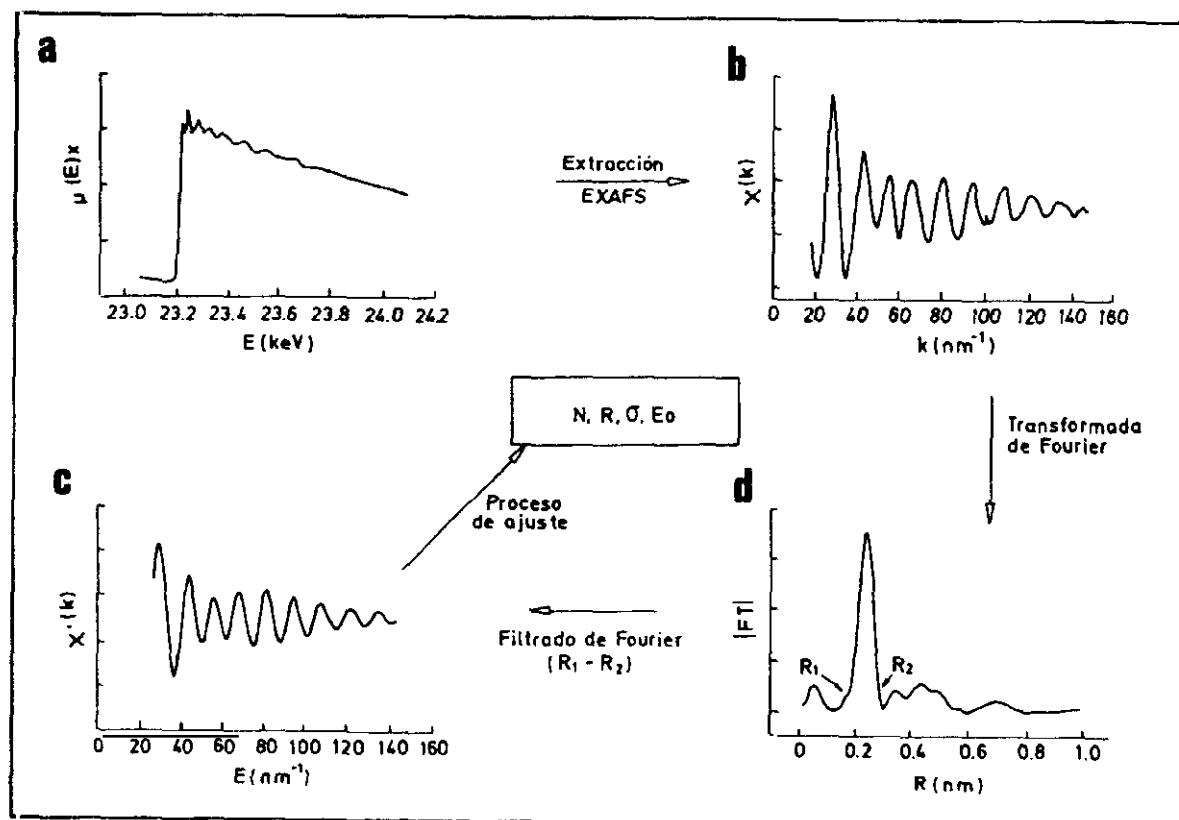
$\Phi_i(k)$ , ajuste de fase total del fotoelectrón

### 3.3.9.2.-XANES

La región XANES del espectro está caracterizada por la baja energía cinética del fotoelectrón emitido. La región XANES es sensible a las correlaciones multiatómicas tales como ángulos de enlace, orientaciones de átomos, etc. Esta región también presenta aspectos correspondientes a resonancias cuasiatómicas, las cuales ocurren para transiciones  $p \rightarrow d$ , y están relacionadas con el grado de desocupación de los estados  $d$  sobre el nivel de Fermi. Finalmente, la energía de enlace del electrón es también sensible al ambiente químico del

átomo absorbido y, por tanto, del estado de oxidación. Esto produce cambios en la posición de energía del pico de absorción. Todos estos fenómenos físicos hacen el análisis cuantitativo de la región XANES muy complicado, y aunque se han propuesto varias aproximaciones para su interpretación, esta región espectral no es generalmente cuantificada.

La figura 3.3.2 representa un esquema del tratamiento matemático seguido para un espectro XAS.



**Fig.3.3.2.-Tratamiento matemático del espectro de absorción de rayos-X (XAS): a) espectro de absorción de rayos-X; b) función EXAFS; c) módulo de la transformada de Fourier; d) señal EXAFS ajustada por Fourier y ajuste de parámetros<sup>15</sup>.**

### 3.3.10.-ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

El rango espectral que define las regiones infrarroja está comprendido entre las frecuencias  $10\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$  que se suelen subdividir en tres partes: Infrarrojo lejano ( $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio ( $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) e infrarrojo próximo ( $4000\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$ ). El infrarrojo medio es la región conocida habitualmente con el nombre de *infrarrojo* y en ella tienen lugar tanto las vibraciones moleculares o de grupos atómicos como las vibraciones de red en los sólidos. Esta región está cubierta por los espectrofotómetros convencionales y en ella son transparentes algunos materiales como el AgCl, KBr, CsI, los cuales se usan como matriz de la muestra a medir.<sup>16</sup>

Todos los átomos de una molécula o de la celdilla unidad en el caso de los sólidos, están continuamente animados por diferentes movimientos de vibración. Estos movimientos corresponden a un alargamiento o a un balanceo de los enlaces interatómicos alrededor de su posición de equilibrio, pudiendo tener lugar cambios de momento dipolar en algún tipo de vibración. Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos, con cambio de momento dipolar, es igual a la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte del sólido.

El espectro infrarrojo de un sólido está formado por un número de bandas (absorciones) correspondiente a modos de vibración energéticamente distintos y cada una de estas bandas está definida por dos parámetros: posición e intensidad. El número de bandas queda determinado por el número de átomos y la simetría del sólido, mientras que su posición o frecuencia e intensidad son característicos de la naturaleza química de los mismos.

Las muestras fueron preparadas mediante la técnica de dilución en bromuro potásico. Se preparó una mezcla de 1 mg de muestra y 300 mg de KBr que se colocó en un troquel y se prensó en una prensa hidráulica durante 15 minutos. Durante los primeros 5 minutos se hizo vacío para eliminar el aire ocluido y otras sustancias adsorbidas tales como la humedad ambiental. La presión se aumentó hasta  $8\text{ Kg/cm}^2$ , obteniéndose un disco transparente de 1 mm de espesor. La pastilla se introdujo en un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR) PERKIN-ELMER modelo 1720X. Se efectuaron 10 barridos en el intervalo espectral de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  con resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .



### 3.3.11.-ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN.

La luz de un determinado color o frecuencia sólo puede ser absorbida por una sustancia cuando dicha frecuencia se corresponde con alguna frecuencia de vibración interna del material. Cada material absorbe luz de unas frecuencias características que dependen de su estructura interna y que sirven para su identificación. Las bandas de absorción debidas a las vibraciones moleculares y cristalinas aparecen en el infrarrojo y las debidas a las excitaciones de electrones aparecen en el visible y en el ultravioleta. *La espectroscopía Raman se basa no en la absorción de la luz, sino en un cambio de su frecuencia, que ocurre para cualquier longitud de onda de la luz incidente.*<sup>17</sup>

Cuando un haz de luz monocromático (porque si no cada frecuencia de la luz incidente daría su propio espectro) de frecuencia  $\nu_0$  incide sobre una muestra (fig.3.3.3), la mayoría de la radiación incidente se dispersa elásticamente con la misma frecuencia que el rayo incidente (*dispersión elástica o Rayleigh*), pero una pequeña fracción de la radiación incidente se dispersa de forma inelástica con una frecuencia distinta (*dispersión Raman*). Este cambio de frecuencia o efecto Raman se debe a que algunos fotones de la luz incidente interaccionan con el material, creando o destruyendo vibraciones moleculares.

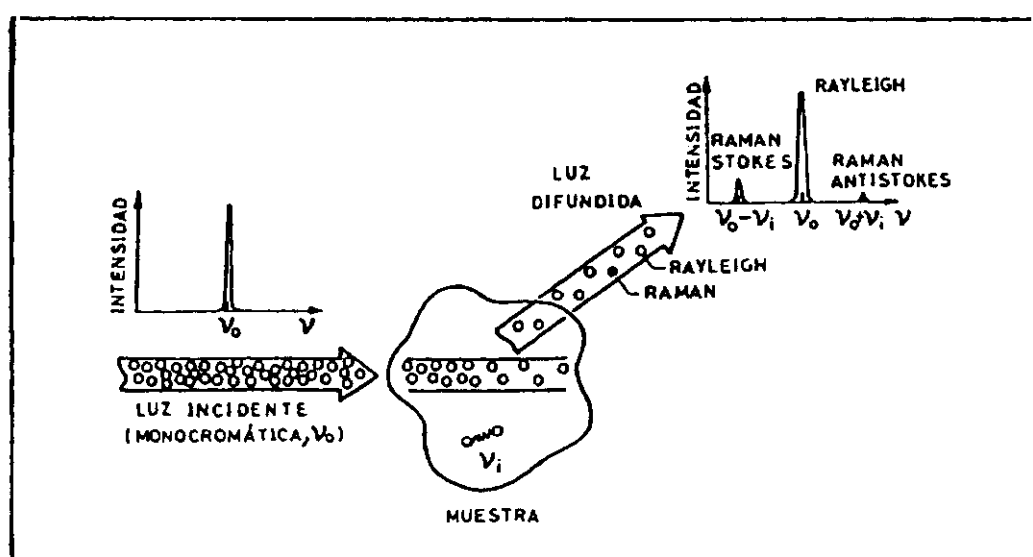


Fig.3.3.3.-Dispersión de la luz monocromática<sup>17</sup>.

En la figura 3.3.4, representa una descripción cualitativa de las dispersiones Rayleigh y Raman para una molécula con una frecuencia de vibración  $\nu_i$ . En el primer caso (efecto Raman Stokes) el fotón pierde la energía necesaria en crear la vibración molecular y su frecuencia queda reducida a  $\nu_o - \nu_i$ . La molécula pasa de un estado de reposo (1) a un estado de vibración de frecuencia  $\nu_i$  (3) tras pasar por (2) de intercambio energético con el fotón. Estos estados (2) son virtuales ya que sólo tienen suficiente tiempo de existencia para que se produzca intercambios energéticos. En el segundo caso (efecto Raman antiStokes) la molécula ya está vibrando en (1) y el fotón incidente puede ganar la energía de la vibración en el instante (2) y su frecuencia aumenta hasta  $\nu_o + \nu_i$ . La molécula, después de ceder su energía vibratoria en (2) queda en reposo en (3). Un espectro Raman registra las intensidades de

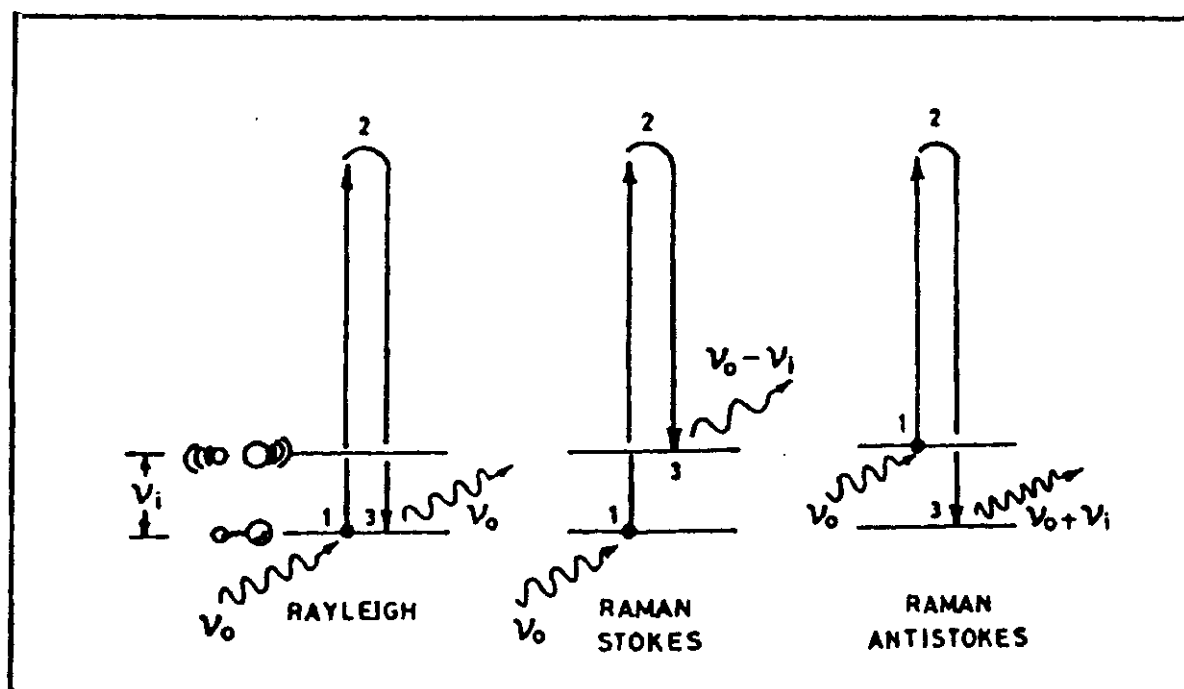


Fig.3.3.4.-Descripción cualitativa de las dispersiones Rayleigh y Raman<sup>17</sup>.

estas dispersiones en función de su energía. La dispersión Raman tiene una intensidad  $10^{-6}$  veces la de la radiación incidente y la dispersión Rayleigh tiene una intensidad tres órdenes de magnitud mayor que la inelástica. Esto implica que se necesitan fuentes de energía muy intensas para poder detectar la radiación. De ahí que se recurra a la tecnología laser.

El espectro de la luz dispersada tiene un pico central muy fuerte en  $\nu_0$  (pico Rayleigh) y además varios picos Raman más débiles, tantos como vibraciones activas en Raman tiene el material y que no estaban en el espectro de la luz incidente a frecuencias por debajo (lado Stokes) o por encima de  $\nu_0$  (lado antiStokes), según se haya creado o aniquilado una vibración.

Aunque la absorción IR, en donde lo que se mide es la absorción de la luz infrarroja incidente en función de su frecuencia, y la espectroscopía Raman miden el espectro vibracional de los materiales, sin embargo, los procesos físicos son diferentes, las reglas de selección que determina cual de los modos vibracionales son excitados son distintas. En muchos casos, ambas técnicas, son complementarias ya que no todas las vibraciones se pueden medir sólo en Raman o sólo en infrarrojo. El desplazamiento Raman  $\nu_i$  se mide normalmente como número de ondas por centímetro o  $\text{cm}^{-1}$ . Es característico del material y no depende de la frecuencia de la luz incidente. Cuantos más átomos haya o menor sea la simetría de una molécula, mayor será el número de picos de un espectro Raman. Y la frecuencia de vibración es mayor cuanto mayor sea la rigidez de los enlaces o menor sea la masa de los átomos involucrados. Las intensidades Raman dependen de la naturaleza de los enlaces, aumentando con su carácter covalente. Podemos decir, por tanto, que la espectroscopía Raman es, fundamentalmente, una herramienta de caracterización estructural. El espectro es más sensible a la longitud, fuerza y ordenamiento de los enlaces de un material que a su composición química.

Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrometro con monocromador simple (Modelo Renishaw 1000) equipado con un detector CCD (200K) y un filtro Notch holográfico. La fuente es un laser de gas continuo. Las muestras se excitaron utilizando la línea de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 554 nm del laser del ion argon en una célula de tratamiento (Linkam, TS-1500). El espectro de cada muestra se tomó en el rango de 200-900  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución espectral mejor de 2  $\text{cm}^{-1}$ . La adquisición fue de 5 acumulaciones de 60 s.



### 3.3.12.-CARACTERIZACION MECÁNICA.

La caracterización mecánica de las muestras se ha llevado a cabo mediante los ensayos de resistencia mecánica a flexión e indentación estática. A partir de dichos ensayos se han obtenido los parámetros: módulo de rotura, dureza, tenacidad y módulo de Young.

#### 3.3.12.1.-Resistencia mecánica a flexión

Para la medida de la resistencia mecánica se ha empleado el método de flexión a cuatro puntos (figura 3.3.5), ya que dicho método da mejores resultados en cuanto a dispersión de valores. Se ha utilizado una máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON modelo 114. Se emplearon probetas cilíndricas sinterizadas conformadas por prensado isostático y posteriormente sinterizadas. La resistencia mecánica a flexión,  $\sigma_f$  o módulo de rotura viene dada por la siguiente expresión:

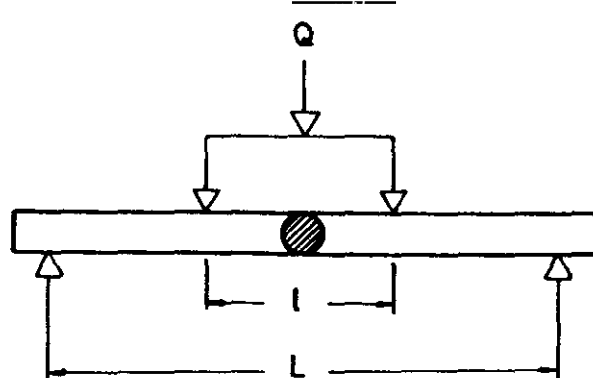
$$\sigma_f \equiv MR = \frac{8Q(L-l)}{\pi d^3}$$


Fig.3.3.5.-Esquema del ensayo de flexión a 4 puntos.

siendo:  $Q$ , fuerza máxima de rotura;  $L$ , distancia entre apoyos;  $l$ , distancia entre los puntos de aplicación de la carga y  $d$ , diámetro de la muestra. En la figura 3.3.6 aparecen los diagramas de momento flector, esfuerzo cortante así como la distribución de tensiones transversales respecto a la fibra neutra.

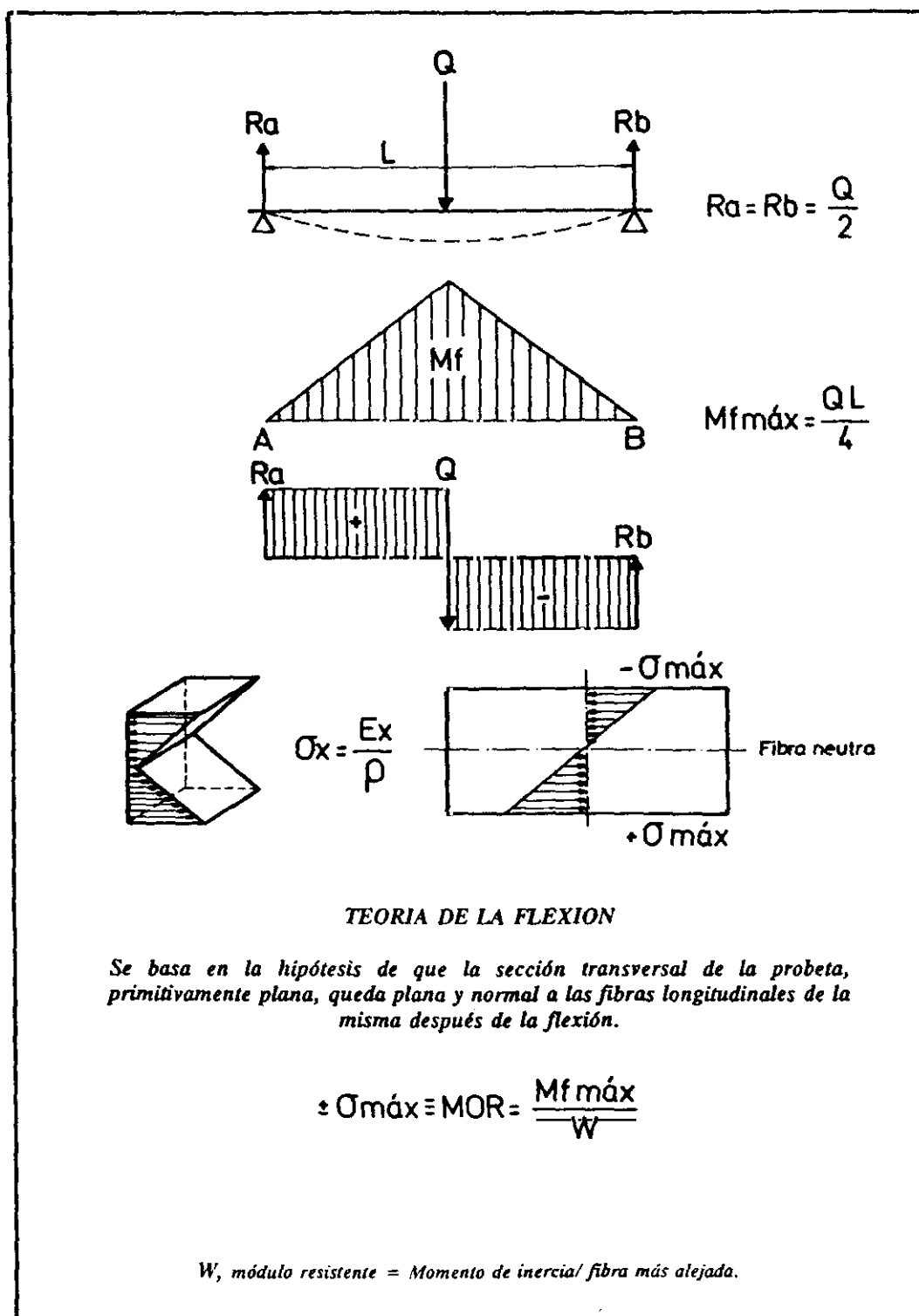


Fig.3.3.6.-Teoría de la flexión

### 3.3.12.2.-Dureza.

*La dureza de un material es una medida de la reacción del material frente a un tipo de fuerza perturbadora impuesta.* La dureza es una medida del método de ensayo, y la naturaleza dinámica del proceso de medida impone diferentes patrones de tensiones para diferentes tipos de carga. En este trabajo se han utilizado los **ensayos de indentación estática**. Y dentro de este tipo los denominados *Vickers* y *Knoop* por ser los más comunes para la caracterización de materiales cerámicos.

En estos métodos una superficie pulida especularmente es indentada o penetrada por un diamante facetado. A continuación se analizan algunos de los parámetros que generalmente afectan a los ensayos de indentación:

-*Tamaño de grano:* es importante que éste sea del mismo orden que el tamaño del indentador. Una disminución en el tamaño de grano está relacionada con un incremento de la dureza ya que las dislocaciones generadas por el indentador son bloqueadas por las fronteras de grano.

-*Carga aplicada:* si la carga aplicada es demasiado pequeña, la huella es entonces superficial y la microdureza puede ser controlada por la facilidad con que las dislocaciones pueden moverse en zonas cercanas a la superficie, siendo esta dominante en la determinación del valor de la dureza. Si la carga es demasiado grande, para conseguir penetraciones profundas, se pueden producir valores erráticos en los resultados de los valores de dureza en materiales cerámicos, ya que parte de la energía empleada en el proceso se emplea en el crecimiento de las grietas producidas alrededor de la huella.

Cuando los materiales policristalinos no son craqueados y la huella de indentación se extiende sobre varios granos entonces la microestructura del material juega un papel dominante. La dureza está relacionada con la porosidad en materiales sinterizados<sup>18</sup> según:

$$H_x = H_o(1 - \theta)^2 \exp(-B\theta)$$

siendo:  $H_x$ , medida de la dureza,  $H_o$ , dureza a porosidad cero y  $\theta$ , porosidad fraccional

La **dureza Vickers** se determina cuando una pirámide con un ángulo de  $136^\circ$  entre sus caras se aplica mediante compresión a una superficie y se emplea el área de contacto para determinar la tensión. Su valor se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H_v = P / \text{área de contacto} = 0.322P/a^2 \text{ sen}136^\circ = 0.464P/a^2$$

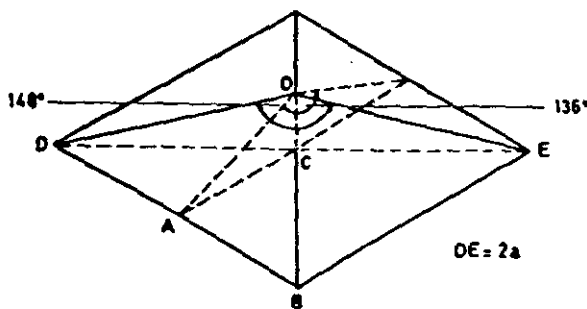
siendo:  $a$ , diagonal de la huella y  $P$ , carga aplicada

La **dureza Knoop** viene determinada cuando el prisma que produce la huella tiene dos ángulos entre sus caras, uno de  $172.5^\circ$  y otro de  $130^\circ$  y el área utilizada es la proyectada:

$$H_k = P / \text{área proyectada} = 2P / d_l^2 (\cot 172.5^\circ + \tan 130^\circ)$$

siendo  $d_l$  la longitud de la diagonal principal (siete veces superior a la otra diagonal). En la figura 3.3.7 aparecen los dos tipos de indentadores empleados en esta memoria.

PENETRADOR VICKERS



PENETRADOR KNOOP

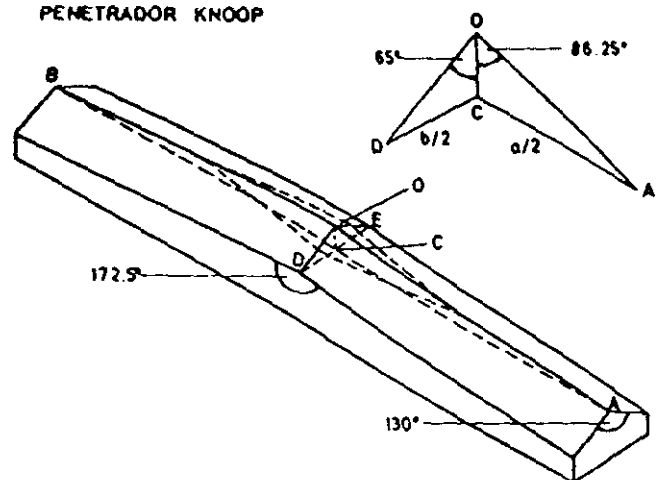


Fig.3.3.7.-Tipos de penetradores utilizados: a) Vickers y b) Knoop.

### 3.3.12.3.-Tenacidad

La *tenacidad* es la resistencia que ofrece un material al crecimiento de grieta. Dicho parámetro se ha medido en todas las muestras sinterizadas mediante la técnica de indentación por ser un ensayo rápido, asequible y no destructivo o microdestructivo.

La aplicación de las técnicas de indentación a la mecánica de fractura está basada pues *en la medida de las grietas radiales producidas por un indentador (VICKERS) como consecuencia de la carga de indentación.*

Observaciones fractográficas indican que los ejes de las grietas son simétricas respecto a la huella. Las grietas parten de la diagonal formando un sistema denominado *grietas radiales o de Palmqvist*. Este sistema de grietas comprende a su vez otros dos tipos:

- grietas medianas*, que se propagan debajo de la superficie en el plano central de la huella en profundidad, dando continuidad a las *grietas radiales* enfrentadas dos a dos.
- grietas laterales*, situadas fuera de la huella, y se forman cuando la deformación plástica ha sido muy grande, por debajo de la superficie según las cuatro caras de la huella. Estas últimas son las responsables, en algunas ocasiones del desconchamiento (*spalling*) del material alrededor de la impresión, ver figura 3.3.8.

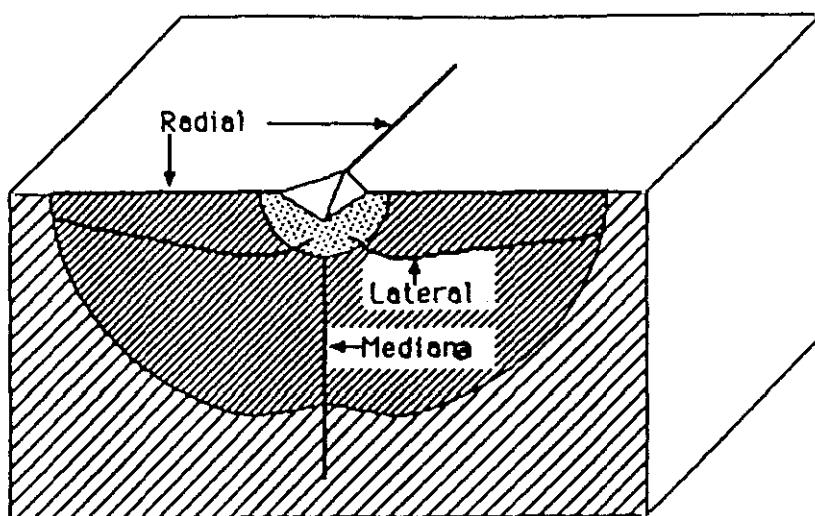


Fig.3.3.8.-Grietas generadas por un penetrador Vickers.



Debido a la carga de indentación, que se aplica sobre la superficie pulida de la muestra, se desarrollan dos componentes: una *elástica*, a compresión, que es reversible y otra *residual*, a tracción, irreversible. Esta última permite medir la dureza del material y es la responsable (en materiales frágiles) del crecimiento post-indentación de la grieta (fig.3.3.9).

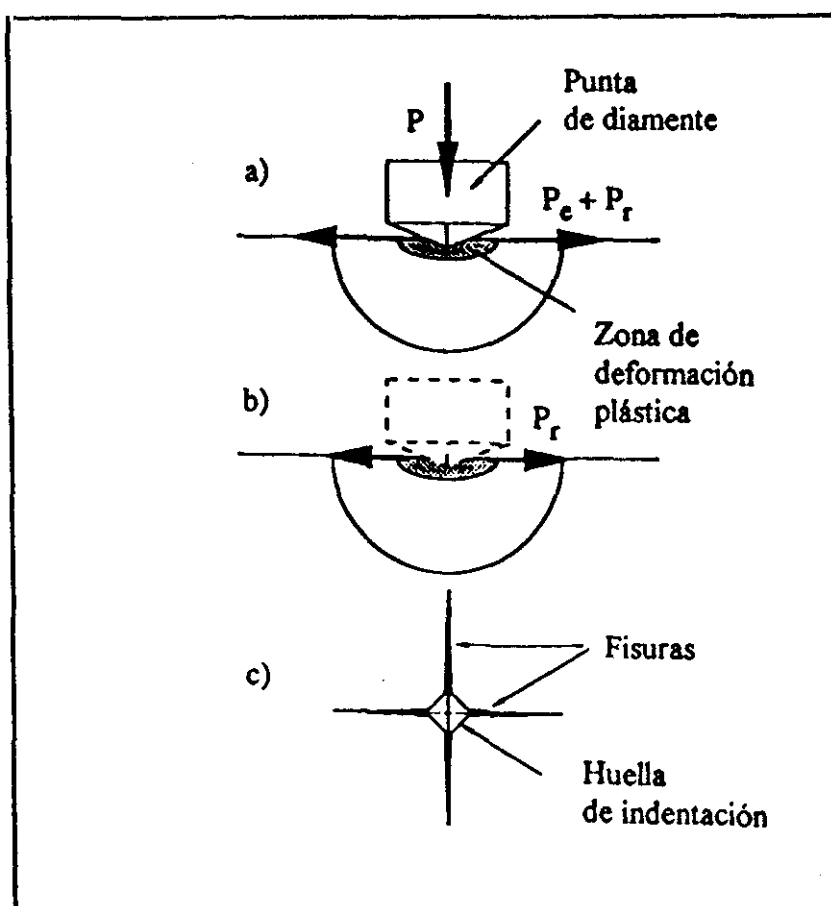


Fig.3.3.9.-Tensiones inducidas por indentación Vickers en un material frágil: a) carga; b) descarga y c) fisuras superficiales

Aunque no hay un acuerdo unánime<sup>19-22</sup>, que el mecanismo más aceptado es el siguiente:

*Al aplicar la carga, sucesivamente creciente, con el penetrador se crean campos de tensiones elásticas hasta que llega un cierto nivel de tensiones en donde se produce una deformación irreversible debido a un flujo plástico o densificación estructural. El volumen*

por debajo de la huella tiene forma aproximadamente semiesférica. Si la carga sigue aumentando surgen las grietas desde los extremos de la huella. La generación de las grietas de fractura se inician en el proceso de carga pero no alcanza su tamaño definitivo hasta que no se ha realizado la descarga<sup>23</sup> bajo la acción del campo de tensiones residuales (fig.3.3.9).

En la figura 3.3.10 aparecen las geometrías, con sus correspondientes parámetros a medir, de las huellas que se obtienen con los penetradores Vickers y Knoop en las muestras estudiadas, así como el equipo empleado.

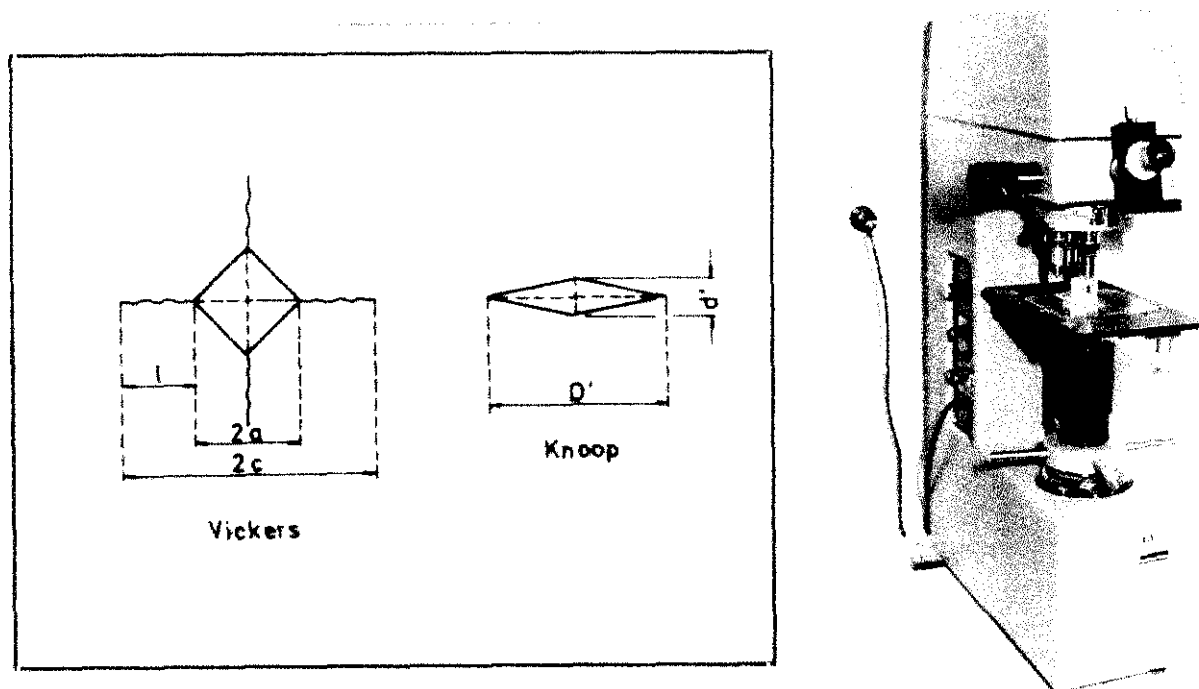


Fig. 3.3.10. Geometrias de las huellas de indentación Vickers y Knoop y equipo empleado.

Evans y Charles<sup>24</sup>, únicamente caracterizaron las grietas radiales de superficie. Sus análisis dieron lugar a un gran número de medidas de tenacidad a la fractura,  $K_{IC}$ . La solución general de la MFEL (mecánica de fractura elástica lineal) para el caso de una grieta semicircular de radio  $c$  en un medio infinito, sometido a una carga  $P$ , da el factor de intensidad de tensiones de acuerdo con la expresión<sup>25</sup>:

$$K_r = \chi_r P/c^{3/2}$$

siendo  $\chi_r$ , una constante que depende de la relación E/H de acuerdo con la expresión<sup>26</sup>:

$$\chi_r = \beta_v^R (E/H)^{1/2}$$

Siendo  $\beta_v^R$ , una constante independiente del material para grietas radiales producidas por indentaciones Vickers. Las ecuaciones anteriores constituyen la base para el *análisis mecánico de fractura de la postindentación*. Y supone, que el sistema de grietas está sometido a la condición de equilibrio mecánico tanto durante como después del contacto, de manera que las grietas radiales permanezcan estables para  $K_r = K_c$ .

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores tenemos:

$$K_c = \chi_r P/c^{3/2} = \beta_v^R (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2})$$

que es la ecuación básica para evaluar la tenacidad de un material. A partir de los análisis de Lawn, diversos autores han propuesto modelos de fórmulas para la determinación de la tenacidad de fractura. Sin embargo, la mayoría necesitan de una calibración empírica de la fórmula propuesta a partir de otros resultados obtenidos por otros métodos de medida.

En casi todas las expresiones se puede constatar dos aspectos: primero que el factor  $K_c$  es proporcional a  $P(c)^{-3/2}$  y segundo que la razón E/H<sub>v</sub> aparece en todas ellas. A continuación se exponen algunas de las fórmulas más comunes empleadas en este trabajo<sup>27</sup>:

a) Evans y Charles<sup>28</sup> (según se conozca o no el módulo de Young E):

$$K_c = 0.16 H_v a^{1/2} \left(\frac{C}{a}\right)^{-3/2}$$

$$K_c = 0.0732 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} H_v a^{1/2} \left(\frac{C}{a}\right)^{-3/2}$$

b) Lawn, Evans y Marshall<sup>29</sup>:

$$K_c = 0.028 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} H_v a^{1/2} \left(\frac{C}{a}\right)^{-3/2}$$

c) Niihara Morena y Hasselman<sup>30</sup>:

$$K_{IC} = 0.067 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} H_v a^{1/2} \left(\frac{C}{a}\right)^{-3/2}$$

En esta memoria, los resultados de tenacidad que se presentan, tanto en las tablas como en las gráficas, son los correspondientes a la fórmula de Evans y Charles<sup>28</sup>. Aunque hay diferencias poco significativas de un método a otro, se ha decidido referir todos los resultados a una única expresión, dado que el objetivo fundamental es la caracterización de los distintos materiales obtenidos mediante un análisis de tipo comparativo. Mediante la técnica de indentación se ha estudiado cómo influyen en la tenacidad de las muestras algunas de las variables importantes como son: contenido de dopante, temperatura y tiempo de sinterización de las muestras, tamaño de grano, envejecimiento de las muestras a distintos ambientes, etc.

### 3.3.12.4.-Determinación de la relación E/H.

Marshall y colaboradores<sup>31</sup> desarrollaron un método para determinar H/E basándose en la recuperación elástica de las dimensiones superficiales de una huella Knoop. Según el autor sólo la diagonal pequeña se reduce por la recuperación elástica, permaneciendo inalterada la longitud mayor:

$$\frac{d'}{D'} \approx \frac{d'}{D} = \frac{d}{D} - \alpha \frac{H}{E}$$

siendo:

$d'/D'$ , relación entre las diagonales menor y mayor de la huella Knoop después de retirar el penetrador.

$d/D$ , relación nominal de las diagonales del penetrador Knoop ( $=1/7.11$ ).

$\alpha$ , constante adimensional.

Los autores ajustaron dicha constante adimensional a los resultados de un amplio número de materiales patrones conocidos, obteniendo un valor de  $\alpha = 0.45$ . El error relativo cometido por esta técnica para materiales cerámicos con altos valores de H/E es pequeño. Para aquellos materiales cuya relación sea  $\geq 0.03$ , condición que se cumple en la mayoría de los materiales frágiles, el error que se comete es inferior al 10%.

Midiendo la relación de las diagonales menor y mayor de la huella Knoop y calculando el valor de la microdureza H a partir de la huella Vickers, mediante la ecuación anterior se obtiene el módulo de Young E. Dicho módulo, como se puede comprobar, interviene en la mayoría de las fórmulas deducidas por los distintos autores para calcular la tenacidad  $K_{IC}$ .

### 3.3.13.-ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

La espectroscopía de impedancia compleja es una técnica experimental de caracterización para el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales cerámicos conductores<sup>32,33</sup> y de sus interfases. Esta técnica también puede utilizarse en la dinámica de las cargas móviles o regiones interfaciales de cualquier tipo de material sólido o líquido, semiconductor, conductor mixto o iónico, aislante o dieléctrico. Cuando la célula es estimulada eléctricamente pueden tener lugar un gran número de procesos microscópicos como son:

- Transporte de electrones a través de los conductores electrónicos.*
- Transferencia electrónica en la intercara electrodo-electrolito a/o desde las especies atómicas cargadas generadas.*
- Flujo de iones o aglomerados iónicos a través de los defectos reticulares del electrolito. La velocidad de este proceso dependerá de la resistencia óhmica que opongan tanto los electrodos como el electrolito así como de la velocidad de reacción en la interfase.*

Los procesos que se revelan, cuando la señal es de alta frecuencia, se caracterizan por su rapidez de respuesta y se corresponden con procesos de orientación dipolar rápida o saltos de partículas cargadas. Sin embargo, cuando se operan con señales de baja frecuencia, se manifiestan los procesos, incluidos aquellos que conllevan tiempos de ejecución largos, que no tienen tiempo suficiente para desarrollarse antes de la inversión de la polaridad de la señal de corriente alterna (difusión, transferencia de carga en las interfases, orientación de grandes dipolos, etc.). Fue Baluerle<sup>34</sup> quien primero utilizó esta técnica para el estudio de los fenómenos de polarización que tienen lugar en un electrolito sólido policristalino a base de circonia-ytria. Anteriormente Cole y Cole<sup>35</sup> había sentado las bases metodológicas, aunque su campo de aplicación no fuera el estudio de fenómenos electroquímicos.

La tecnología más simple consiste en aplicar a la muestra, objeto de estudio, una tensión dependiente del tiempo  $V = V_m \sin \omega t$  entre los electrodos, medir la corriente que

atraviesa el circuito  $I = I_m \sin(\omega t + \phi)$  y deducir la variación de su impedancia en función de la frecuencia de la señal. La impedancia se define pues como  $Z = V/I$  (fig. 3.3.11). Se supone que las propiedades del sistema material-electrodo son constantes en el tiempo.

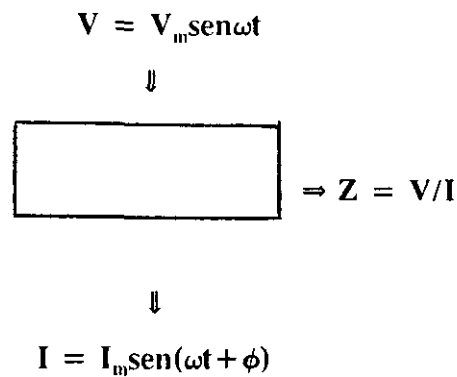


Fig. 3.3.11.-Principio de la espectroscopia de impedancia compleja

Teniendo en cuenta la relación de Euler:

$$e^{-i\phi} = \cos\phi - i\sin\phi$$

La ecuación de impedancia vendrá dada por:

$$Z = \frac{V_m e^{i\omega t}}{I_m e^{i(\omega t + \phi)}} = Z_m e^{-i\phi} = Z_m \cos\phi - iZ_m \sin\phi$$

que permite representar esta magnitud como un vector definido en el plano complejo:

$-\text{Im}(Z) = f\{\text{Re}(Z)\}$ , en donde el extremo del vector impedancia describe, en función de la frecuencia, una curva característica del sistema estudiado. El módulo  $Z_m$  es el valor máximo

de la relación  $V/I$  en el instante  $t$  y frecuencia  $\omega$  y  $\phi$  es el desfase. Cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia dada. Esta forma de visualización de la impedancia en función de la frecuencia se conoce por el nombre de *función de Nyquist o de Cole y Cole*, la cual no es más que una extensión del diagrama de Argand al que se le ha introducido la frecuencia como variable. Se designa a  $Z'$  y a  $Z''$  como las partes real e imaginaria respectivamente de acuerdo con la figura 3.3.12

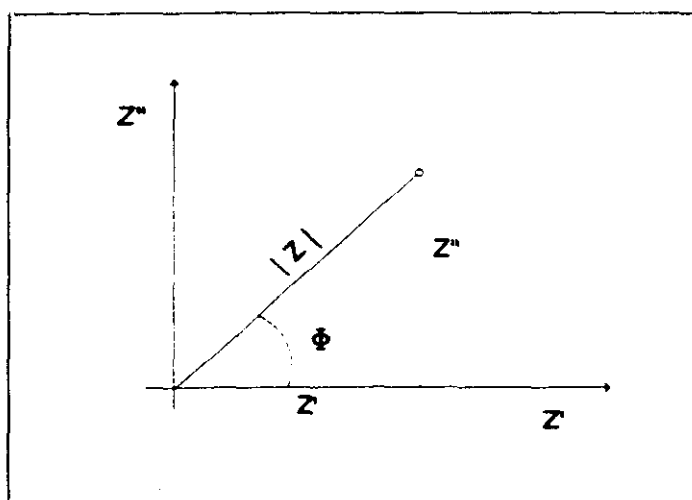


Fig.3.3.12.-Diagrama de impedancia en el plano complejo.<sup>36</sup>

Los resultados también pueden representarse en admitancia compleja  $Y$ , que es la inversa de la impedancia, y que viene definida de forma análoga por la ecuación:

$$Y = Y_m e^{i\phi} = Y_m \cos\phi + iY_m \sin\phi$$

### 3.3.13.1.-Análisis de los diagramas de impedancia

La caracterización eléctrica de materiales cerámicos, mediante la técnica de impedancia compleja, ha sido ampliamente estudiada por varios autores.<sup>36-38</sup> Permite



relacionar los arcos de impedancia obtenidos con la microestructura del material. A temperaturas relativamente bajas, aparecen frecuentemente tres arcos (figura 3.3.13). El primero de ellos, que corresponde a altas frecuencias y se asocia con las propiedades conductoras del interior de grano. La conductividad de interior de grano (*Bulk*) se calcula a partir de la resistencia que viene dada por la intersección de dicho arco con el eje  $Z'$ .

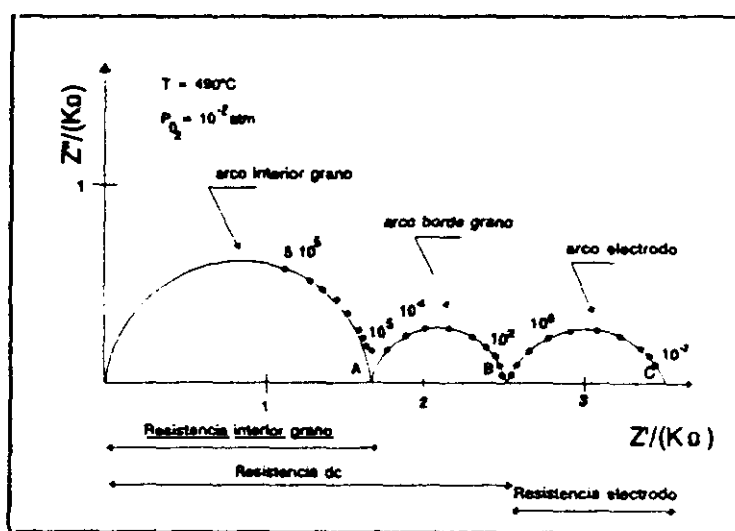


Fig.3.3.13.-Diagrama de impedancia obtenido en una muestra sinterizada.<sup>36</sup>

A frecuencias intermedias aparece un segundo semicírculo relacionado con el efecto bloqueante que sufren los iones conductores  $O^{2-}$  al atravesar las fronteras de grano. De lo anterior se deduce que con un adecuado control de impurezas y de densidad de bordes de grano, es posible minimizar la caída óhmica. La resistencia medida en la segunda intersección y su correspondiente conductividad se denomina resistencia y conductividad dc (total), ya que coincide con el valor medido por el método de cuatro puntas. Este valor suele estar asociado a frecuencias de  $\sim 10$  KHz a temperaturas superiores a los  $500^\circ C$ . A temperaturas inferiores, este se encuentra desplazado, localizándose entre los últimos puntos del arco de borde de grano.

El último arco, que puede aparecer asociado a los anteriores, se relaciona con fenómenos de interfase electrodo-electrolito. La respuesta eléctrica del electrodo es muy

dependiente de la presión de oxígeno en equilibrio con la muestra y del voltaje aplicado con el ensayo<sup>36</sup>. Este semicírculo, asociado al electrodo, ha sido estudiado por Schouler<sup>37</sup> y sugiere la posibilidad de que pueda desdoblarse en dos: Uno de **alta frecuencia** y otro de **baja frecuencia** tal y como se representa en la figura 3.3.14. Para electrolitos de circonia el arco de alta frecuencia es relativamente pequeño, cosa que no ocurre con los electrolitos de óxido de cerio o de torio.

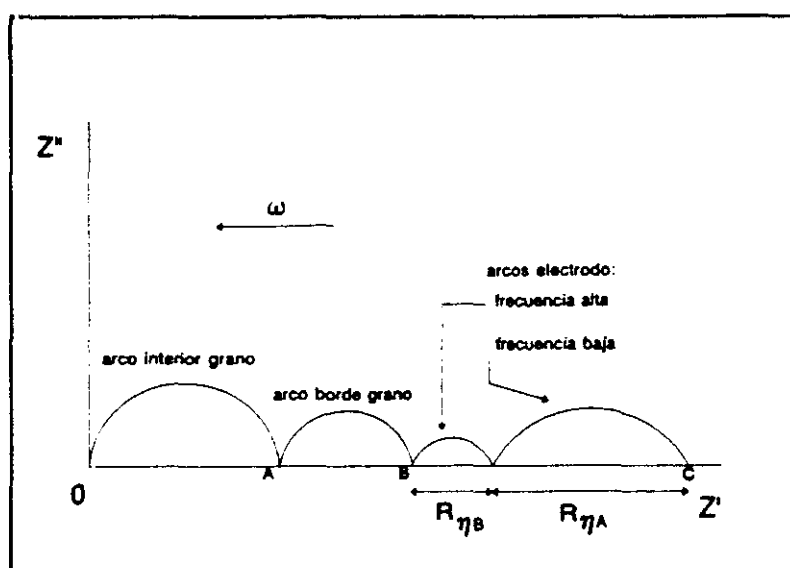


Fig.3.3.14.-Diagrama de impedancia completo de una muestra sinterizada.<sup>39</sup>

En concentraciones de itria correspondientes a la circonia totalmente estabilizada, este arco se hace imperceptible pudiendo superponerse con el de borde de grano, lo cual puede derivar a una fuente de error en la interpretación de resultados.

A partir de los estudios de Irvine y col.<sup>38</sup> se puede deducir que, a los valores más altos de frecuencia, aparecerá el arco de interior de grano junto a los que caracterizan las segundas fases dispersas. Para frecuencias inferiores, los semicírculos observados serán interpretados como las respuestas de los diversos bloqueos de la conducción iónica asociados a los defectos microestructurales del material. En el caso particular de materiales basados en circonias, el proceso de conducción a través de la interfase electrodo-electrolito es bastante

complejo. El centro del arco experimental se encuentra por debajo del eje real, siendo posible asignar la distribución de puntos resultantes a más de un arco, donde sus capacidades tomarán valores entre  $10^{-9}$ - $10^{-4}$  F. Los valores típicos de capacidad y su posible interpretación para una célula estan resumidos en la tabla 3.2.

**TABLA 3.2**  
**VALORES DE CAPACIDAD Y SU POSIBLE INTERPRETACION**

CAPACIDAD (F)	FENOMENO RESPONSABLE
$10^{-12}$	Interior de grano ( <i>bulk</i> )
$10^{-11}$	Segundas fases minoritarias
$10^{-11}$ - $10^{-8}$	Borde de grano
$10^{-10}$ - $10^{-9}$	Interior de grano en ferroeléctricos
$10^{-9}$ - $10^{-7}$	Capas superficiales
$10^{-7}$ - $10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
$10^{-4}$	Reacciones electroquímicas

Los parámetros característicos medibles aunque no siempre utilizados asociados a cada arco son: a) la resistencia; b) la frecuencia de relajación; c) la capacidad media; d) el ángulo de desfase

#### **a) la resistencia**

El término resistivo R se obtiene a partir de la intersección del semicírculo correspondiente con el eje real. A partir del valor de la resistencia específica  $R_s$  y el espesor de la muestra l, es posible obtener la *conductividad* específica  $\sigma_s$  del material (inversa de la resistividad específica  $\rho_s$ ) según:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R_s}$$

De la misma forma es posible obtener la conductividad total de la muestra  $\sigma_t$  en función de la  $R_t$  del electrolito. Esta conductividad  $\sigma_t$  es la que hay que utilizar en las aplicaciones tales como pilas de combustible a alta temperatura.

La dependencia de la conductividad iónica con la temperatura en electrolitos sólidos viene descrita por la ecuación de Arrhenius:

---


$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

o bien:

$$\rho/T = \left(\frac{1}{\sigma_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

siendo:

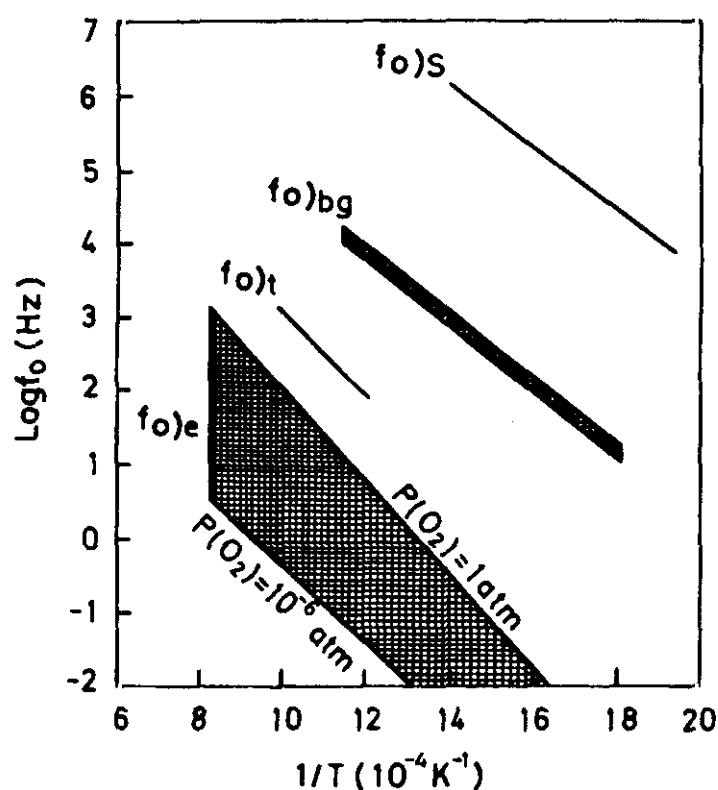
$\Delta G$ , energía de activación para el ión móvil;  $k$ , constante de Boltzmann

$T$ , temperatura en grados Kelvins;  $\sigma_0$ , término preexponencial.

### ***b) la frecuencia de relajación***

La frecuencia de relajación  $f_0 = \omega_0/2\pi$ , en donde  $\omega_0$  representa la frecuencia de resonancia, viene determinada en la parte superior del círculo considerado. Schouler<sup>40</sup> demostró que el diagrama de Arrhenius de las frecuencias de relajación  $f$  constituye una especie de "*forma de identificación*" de los fenómenos medidos. Esta propiedad interesante

resulta del hecho de que estos parámetros no dependen de las características geométricas de la muestra. La figura 3.3.15 muestra los resultados obtenidos con células ensayadas de circonias YSZ dopadas con 9 moles % de  $Y_2O_3$ .



**Figura 3.3.15.-Diagrama de Scholuler de las frecuencias de relajación de las propiedades específicas de la YSZ ( $f_{o,s}$ ) y de la respuesta adicional asociada a los bordes de grano ( $f_{o,bg}$ ) de una YSZ conteniendo 9 moles % de  $Y_2O_3$ . Las frecuencias  $f_{o,t}$  y  $f_{o,e}$  corresponden a los fenómenos de electrodo, a alta frecuencia (reacción de transferencia de carga) y baja frecuencia (sobre tensión de concentración)<sup>41</sup>**

Este tipo de diagrama permite identificar simplemente un arco observado en un diagrama obtenido a una temperatura única.

### c) la capacidad media

A partir de los dos parámetros precedentes es posible deducir la capacidad media  $C$  asociada a la relajación considerada a partir de:

$$RC2\pi f=1$$

Es importante calcular este parámetro ya que es posible la identificación de los fenómenos analizados, tal y como se indica en la tabla 3.2.

A partir de la capacidad específica media  $C_s$ , es posible deducir la constante dieléctrica específica  $\epsilon_s$  del material de acuerdo con la fórmula:

$$C_s = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{e}$$

siendo:

$\epsilon_0$ , permitividad del vacío ( $8.8542 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ )

$S$ , la superficie de la muestra

$e$ , espesor de la muestra

### d) ángulo de desfase $\beta$

El ángulo  $\beta$  mide el descentrado de un semicírculo sobre un diagrama de impedancia. Se obtienen arcos circulares con centros por debajo del eje real en lugar de verdaderos semicírculos. Este parámetro traduce el comportamiento no ideal de los componentes resistivos y/o capacitivos. Dicho ángulo suele ser muy pequeño en los arcos de interior de grano pero, sin embargo, puede ser muy grande para los semicírculos de los electrodos. Aunque se han propuesto numerosas interpretaciones,<sup>42-44</sup> una de las más simples y probable es la de que el ángulo  $\beta$  es una medida de la heterogeneidad del sistema analizado.<sup>41</sup>

La heterogeneidad de las propiedades eléctricas es una función creciente del valor del ángulo. Una distribución homogénea de los bordes de grano da lugar a un semicírculo muy descentrado. Un monocristal de gran pureza, por el contrario, dará lugar a un círculo de propiedades específicas prácticamente centradas sobre el eje real (figura 3.3.16).<sup>43</sup>

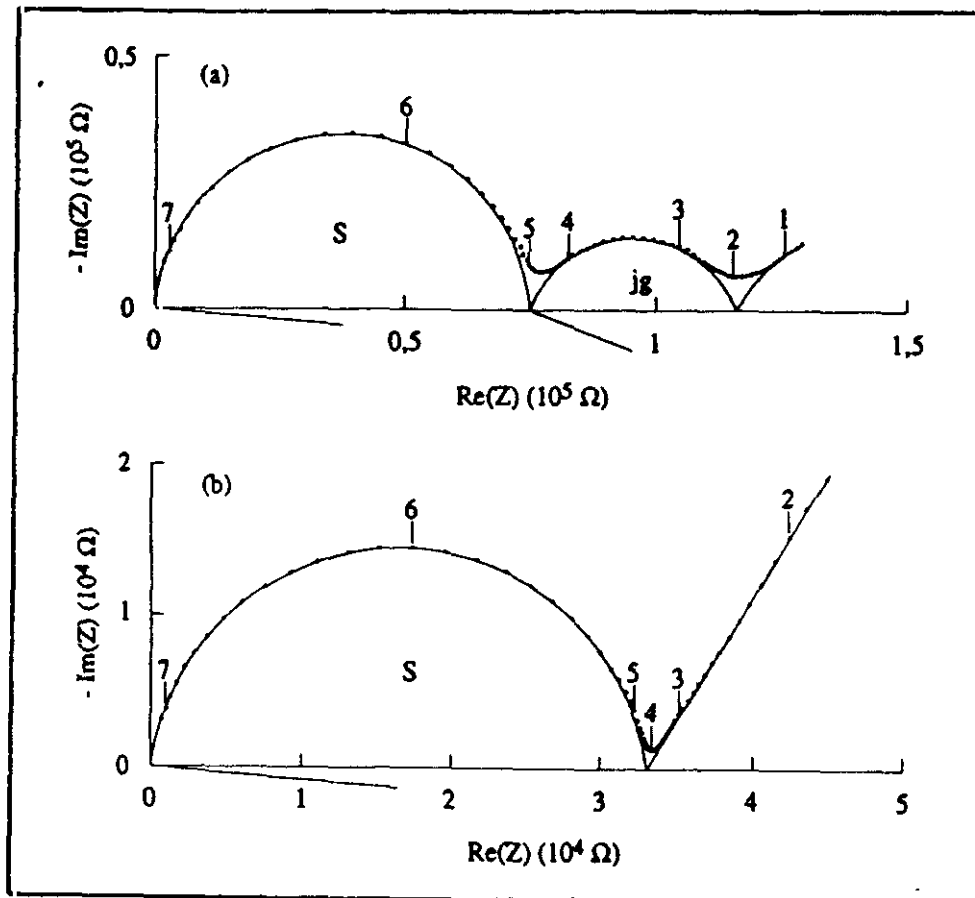


Fig.3.3.16.-a) espectro de impedancia de una muestra YSZ policristalina

(9 moles % de  $Y_2O_3$ ) a  $415^\circ C$  ( $k=1/S=8.038 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\beta=23,9^\circ$

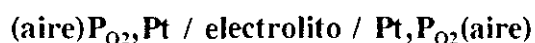
b) monocristal de YSZ (10 moles % de  $Y_2O_3$ )  $k= 1.375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta= 5,1^\circ$ <sup>45</sup>

### 3.3.13.2.-Dispositivos para la determinación de la conductividad eléctrica.

Experimentalmente, el estudio del comportamiento eléctrico se llevó a cabo mediante la medida de la conductividad eléctrica por espectroscopía de impedancia compleja en atmósfera de aire y en atmósfera controlada de oxígeno.

#### a) En atmósfera de aire ( $P_{O_2} = 21 \times 10^2 \text{ Pa}$ )

Las medidas de conductividad en corriente alterna se realizaron sobre discos ya sinterizados de 5-8 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor. Las pastillas se electrodaron por ambas caras con pintura de platino (*Engelhard 6926*) que posteriormente se sinterizaba a 800°C durante 30 minutos, de tal forma que entre dos puntos distanciados la resistencia fuera inferior a 1  $\Omega$ . A continuación se colocaba en una célula electroquímica de acuerdo con el siguiente esquema:

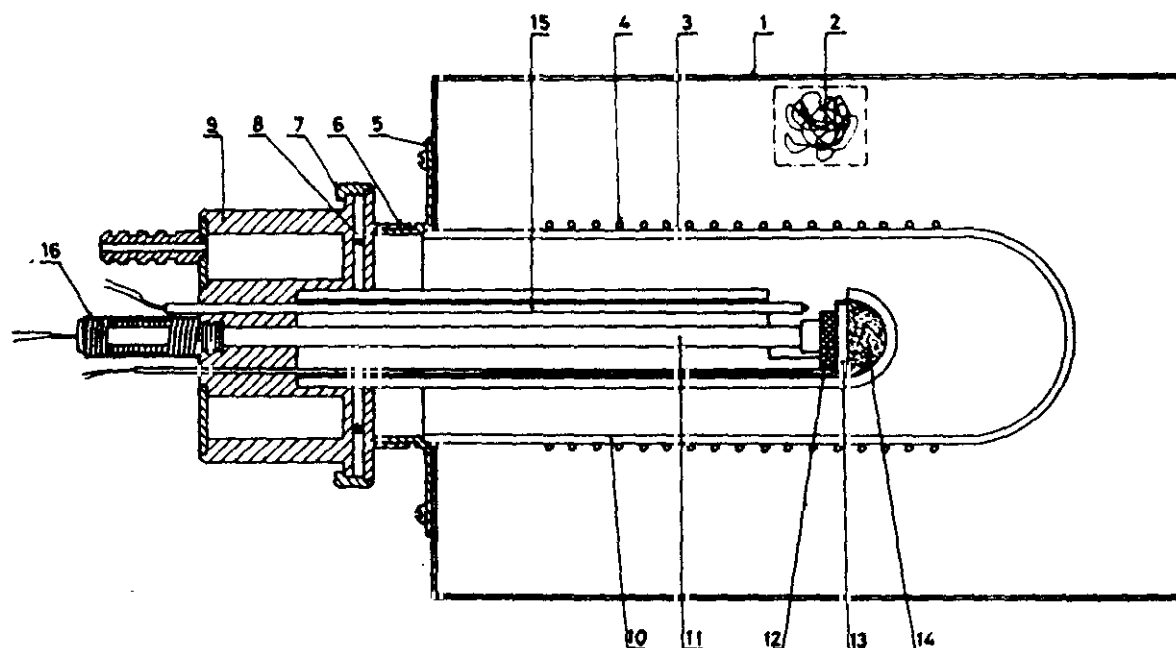


El portamuestras está formado por un tubo de alúmina recubierto de lámina de platino y se introduce en un horno tubular, tal y como aparece en la figura 3.3.17, pudiendo alcanzar temperaturas de 1100°C. La variación de la temperatura de medida se realizó mediante un controlador electrónico, comprobándose la exactitud del valor con un termopar de *chromel-alumel*, cercano a la pastilla en el interior del horno y unido a un electrómetro digital *Keithley modelo 614*. El registro de impedancias se obtuvo conectando la muestra a un analizador de impedancia *Hewlett Packard* que tiene una respuesta en frecuencia desde 10 a  $10^7 \text{ Hz}$ . Los resultados se interpretaron mediante un programa desarrollado en el ICV.

#### b) En atmósfera controlada ( $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}$ )

Las muestras para las medidas en atmósfera controlada se prepararon en forma de discos de  $\approx 20 \text{ mm}$  de diámetro y 1.5-2 mm de espesor y la deposición de los electrodos en las caras de las mismas se realizó igual que en el apartado anterior. El dispositivo





16	Muelle
15	Termopar
14	Soporte
13	Contraelectrodo
12	Muestra
11	Electrodo central
10	Tubo cerámico
9	Cabeza de refrigeración
8	Junta tórica
7	Tuerca de unión
6	Pinza-soporte
5	Soporte cabeza de refrigeración
4	Resistencia eléctrica
3	Malla
2	Fibra aislante
1	Carcasa del horno

Fig.3.3.17.-Dispositivo utilizado para los ensayos eléctricos en aire.

experimental utilizado ha sido diseñado por Marques,<sup>46</sup> de acuerdo con la figura 3.3.18. Dicho dispositivo consta de los elementos siguientes:

-Un tubo de alúmina que actúa como soporte de la muestra, donde ésta queda expuesta a la atmósfera controlada, formando con los electrodos una célula electroquímica, de acuerdo con el siguiente esquema:

(variable) $P_{O_2}$ , Pt / electrolito / Pt,  $P_{O_2}$  (variable)

- Un segundo tubo de alúmina en donde se incluye un termopar (Pt-6%Rh/Pt-30%Rh) para la medida de la temperatura correcta del horno.
- Dos tubos de YSZ, recubiertos en ambas caras con platino, que actúan como sensor y bomba electroquímica de oxígeno.

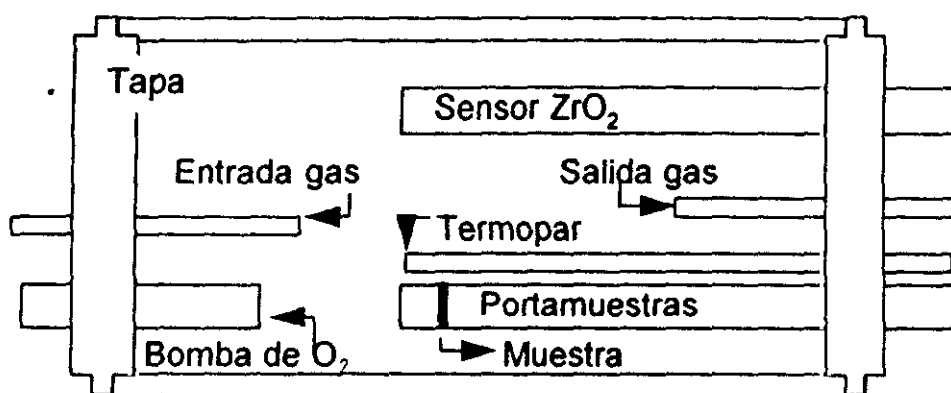


Fig.3.3.18. Dispositivo de medida para los ensayos eléctricos en atmósfera controlada<sup>47</sup>

El control de la atmósfera del horno se realiza comparando la señal que viene del sensor con un valor previamente establecido, actuando sobre la bomba de oxígeno que regula la entrada de gas a la cámara de acuerdo con la ley de Nerst. De esta forma se alcanzaron presiones parciales de oxígeno de forma continua, un rango desde la presión atmosférica hasta  $10^{-16}$  Pa. Los ensayos se llevaron a cabo entre las temperaturas de 300 y 950 °C. Los arcos de impedancia se registraron mediante un analizador de frecuencias HP en un rango de frecuencias idéntico al considerado en el apartado anterior. En aquellos electrolitos susceptibles de presentar conductividad mixta, la toma de datos se realizó a una frecuencia constante de 10 KHz.

### 3.4.-REFERENCIAS.

1. G.A. Rossi and P.J. Pelletier. "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powder prepared in nonaqueous medium. Influence of the crystallization method on powder sinterability and properties of Y-TZP ceramics", pp173-181 in *Avances in Ceramics*, vol.24: Science and technology of Zirconia III. Editado por S. Somiya, M. Yamamoto y Yanagida, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, OH, 1988.
2. M. Hoch and K.M.Nair. "Ultrafine powders of oxide and non-oxide ceramic materials and their sinterability" en *Materials Science Research*, vol. 11. Edi. H. Palmour III, R.F. Davis and T.M. Hare, Plenum Press, New York 1978.
3. B.E. Yoldas *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. Ed. by Y.J. Mackenzie and D.R. Ulrich. John Wiley Sons. New York 1988.
4. K.S. Mazdizani, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, **63**, 591-97 (1984).
5. K. Haberco, *Ceramurgia Int.* **5**, 148-54 (1979)
6. T.Kosac, R.G. Krishnan, V.Kervasevec y M.Kosmac, *J.Phys.*, C1-C43 (1986).
7. M.J. Ready, R.Lee, J.W. Halloran y A.H. Heuer, *J. Am. Ceram.Soc.*, **73**, 1499-503 (1990).
8. M.S. Kaliszewski y A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1504-509 (1990)
9. S.Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 309 (1938).
10. W.W. Wendland, "Thermal Methods of Analysis", 2<sup>a</sup> Ed. John Wiley y Sons, New (1974)
11. H.P. Klug y L.E. Alexander. "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". 2<sup>a</sup> ed. John Wiley and Sons, New York (1974).
12. R.C. Garvie and P.S.Nicholson, "Phase Analysis of Zirconia Systems". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. **55** 303-305 (1972).
13. L.L. Fullman. *Trans.AIME*, **197**, 447 (1953)
14. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenber, "Hand Book of X-ray photoelectron spectroscopy", Perkin- Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
15. A. Caballero. "Encyclopedia of Analytical Science". Acad. Press Lim., 5036-47 (1995).

16. C.J. Serna. "Introducción a la ciencia de materiales" pp. 671-690 Ed. por J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratosa. CSIC (1993).
17. F. Agulló-Rueda. "Introducción a la ciencia de materiales" pp. 691-701 Ed. por J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratosa. CSIC, (1993).
18. V.S. Kirillov, V.I. Kovalenco, V.G. Marinin, I.T. Ostapenko and V.P. Podtykan, Sov. J. Superhard Mater. 21 (1983).
19. S.S. Chian, D.B. Marshall and A.G. Evans, J. Appl. Phys., 53,1, 288-311 (1982).
10. S.S. Chian, D.B. Marshall and A.G. Evans, J. Appl. Phys., 53,1, 312-317 (1982).
21. B.R. Lawn and D.C. Marchall, J. Am. Ceram. Soc., 62, 7-8. 347-350 (1979).
22. L. Lankford, J. Mater. Sci., 14 p. 1177-1182 (1979).
23. J. Pastor. Tesis doctoral ETSI Caminos. P.P. Madrid, 1993.
24. A.G. Evans and E.A. Charles, J. Am. Ceram. Soc. 59, 371 (1976).
25. B.R. Lawn, E.R. Fuller, J. Mater. Sci. 10 (12) 2016-24 (1975).
26. B.R. Lawn, A.G. Evans and D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 63 (9-10) 574-81 (1980).
27. I.J. McColm, "Ceramic Hardness" Plenum Press, N.Y. 1990.
28. A.G. Evans and E.A. Charles, J. Amer. Cerami. Soc. 59, 371 (1976).
29. B.R. Lawn, A. G. Evans, and D. B. Marshall, J. Amer. Ceram. Soc. 63, 574 (1980).
30. K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, in Fracture Mechanics of Solids p 97, V,R.C. Bradt, ed., Symp. Penn State College (1981).
31. D. B. Marshall, T. Noma, and A.G. Evans, J. Amer. Ceram. Soc. 65, C-175 (1982)  
A.G. Evans, "Perspective on the development of high-toughness ceramics". J. Am. Ceram. Soc., 73,2, 187-206, (1990).
32. F.T.Ciacchi, S.P.S. Badwal, J.Eur. Ceram. Soc., 7,197-206 (191).
33. R.Z.D. Fernandes, A.Hammou, E.J.L. Schouler, Avances in Ceramics, vol.24B, Science and Techology of Zirconia III, pp855-863 Eds. S.Somiya, N.Yamamoto, H. Yanagida. The American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).
34. J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30 2657 (1969).
35. K.S. Cole y R.H. Cole, J. Chem.Phys., 9 341 (1941).

- 
36. M. Gonzalez, "Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos ricos en  $\text{ZrO}_2$  dentro del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ ", Tesis doctoral. UAM. Madrid 1992.
  37. E. Schouler, Tesis doctoral, National Polytechnic Institute of Grenoble, Grenoble 1979
  38. J.T. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterisation by ac Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* **2** 132-138 (1990).
  39. L.M. Navarro. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Alcalá de Henares. Madrid 1994.
  40. E. Schouler, Tesis Doctoral, National Polytechnic Institute of Grenoble, Grenoble 1979.
  41. M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernández, E. Schouler, dans *Avances in Ceramics*, Vol 3, *Science and Technology of Zirconia*, pp 310-336 Eds. N. Claussen, L.W. Hobbs. The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, (1981).
  42. A.K. Jonscher, *J. Mater. Sci.*, **13**, 553-562 (1978).
  43. H.J. de Bruin, A.D. Franklin, *J. Electroanal Chem.*, **118**, 405-418 (1981).
  44. A.K. Jonscher, J.M. Réau, *J. Mater. Sci.*, **13**, 563-570 (1978).
  45. L. Dessemond, Tesis Doctoral, Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides de Grenoble, Grenoble, 1992.
  46. F.M.B. Marques, Tesis Doctoral. Universidade de Aveiro, Portugal 1987.
  47. M.T. Colomer, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 1995.



## *Capítulo 4*

# ***RESULTADOS EXPERIMENTALES***





#### 4.1.-SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

Sobre la base de las investigaciones realizadas hasta hoy se puede establecer que los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  presentan un amplio rango de composiciones en el que existe la solución sólida de circonia tetragonal (TZP). Sin embargo, no se han podido obtener materiales densos basados en TZP ni en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , ni con menos de 8 moles %  $\text{CeO}_2$  en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ .<sup>1</sup>

Las razones por las cuales la circonia tetragonal, siendo metastable, es retenida a temperatura ambiente son todavía objeto de discusión. Así, factores tales como: *un cambio de energía libre de la transformación tetragonal→monoclínica, el contenido de vacantes oxígeno, el radio catiónico y el tamaño de grano crítico* para la transformación espontánea deben ser considerados como parámetros importantes para intentar explicar el fenómeno.

Por ejemplo, la adición de  $\text{TiO}_2$  reduce la energía libre de la transformación *tetragonal→monoclínica* pero este factor sólo no debe ser suficiente, ya que dicha fase tetragonal no es retenida a temperatura ambiente. La creación de vacantes de oxígeno juega un papel importante en la estabilización de la circonia tetragonal, como es el caso en los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , cuando se sinteriza en atmósfera reductora en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , la creación de defectos por reducción del  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  facilitaba la sinterización, pero no influía en la estabilidad de la fase tetragonal, por lo que se producía la transformación a la fase monoclínica en el enfriamiento. En el caso del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ , cuando se trabaja en las mismas condiciones reductoras, la reducción del  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  da lugar a la formación de una fase tipo pirocloro,  $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  y la consiguiente desestabilización de la fase tetragonal.<sup>2</sup>

Si consideramos el radio catiónico, éste es de 0.68 Å para  $\text{Ti}^{4+}$  y 0.66 Å para  $\text{Mg}^{2+}$  que son más pequeños que el de  $\text{Zr}^{4+}$  que es de 0.79 Å. En ninguno de los dos casos se ha reportado la obtención de solución sólida tetragonal a temperatura ambiente. En cambio para  $\text{Y}^{3+}=0.89$  Å,  $\text{Ca}^{2+}=0.99$  Å y  $\text{Ce}^{4+}=0.92$  Å, cuyos radios catiónicos son mayores que el del  $\text{Zr}^{4+}$  ha sido posible la preparación de materiales policristalinos de circonia tetragonal TZP (Ca-TZP, Y-TZP, Ce-TZP) con bastante facilidad para su uso como materia prima en la fabricación de materiales avanzados.<sup>3-7</sup>

Finalmente, el tamaño crítico de grano como parámetro fundamental para la estabilidad de la circonia tetragonal, también debe ser tenido en cuenta. Así, mientras está establecido que, para materiales Ce-TZP, el tamaño crítico de grano está por debajo de  $3\ \mu\text{m}$  y en Y-TZP entre  $0.3$  y  $1\ \mu\text{m}$ , en el caso de Ti-TZP no se posee información que permita orientar los trabajos hacia el control del mismo. El inconveniente está en que la adición de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZrO}_2$  promueve, durante la sinterización, un crecimiento de grano tan grande que, si éste es el factor dominante, se sobrepasa rápidamente el tamaño crítico y, así, los materiales se transforman a la fase monoclinica durante el enfriamiento, es decir, la estructura tetragonal no puede ser retenida a temperatura ambiente.<sup>8</sup> De igual forma, la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclinica*, que se produce con un aumento de volumen de  $\sim 5\%$ , impide una buena densificación de los materiales sinterizados.

En el caso de Ce-TZP, estable a la temperatura ambiente, el problema es otro bien distinto, precisamente relacionado con su extremada estabilidad, de tal manera que, al contrario de los otros casos, su transformabilidad es muy pequeña y, por tanto, su reforzamiento por transformación inducida es muy débil, por lo que sus propiedades mecánicas se pueden ver afectadas, fundamentalmente su tenacidad ( $K_{IC}$ ) y su resistencia mecánica ( $\sigma_f$ ).

A la vista de estas consideraciones previas, los objetivos que se persiguen al estudiar este sistema ternario son los siguientes:

*-Delimitación del campo de existencia de la circonia tetragonal, Ce-Ti-TZP).*

*-Determinar el rango de estabilidad con la temperatura.*

*-Tetragonalidad de la solución sólida Ti-Ce-TZP.*

*-Evolución microestructural de Ti-Ce-TZP con la temperatura.*

*-Establecimiento del diagrama de fases ternario en el subsolido.*

#### 4.1.1.-DELIMITACIÓN DEL CAMPO DE EXISTENCIA DE LA CIRCONIA TETRAGONAL Ce-Ti-TZP.

Teniendo en cuenta los límites de existencia de la fase tetragonal establecidos para los sistemas binarios  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  la Tabla 4.1 muestra las composiciones estudiadas y las fases encontradas por difracción de rayos-X a temperatura ambiente en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ . En las figuras 4.1.1a, 4.1.1b y 4.1.1c se muestran los difractogramas de algunas composiciones estudiadas. De acuerdo con estos datos se pueden establecer dos regiones distintas, una entre 1200 y 1350°C y otra por encima de 1350°C.

**TABLA 4.1**  
**COMPOSICIONES ESTUDIADAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$**   
**Y FASES PRESENTES HASTA 1350°C**

$\text{TiO}_2 \rightarrow$ $\text{CeO}_2 \downarrow$	0	1	2	3	5	10	15
0	t	t	t	t	t	t	t
1	t	t	t	t	t	t	t
2	t	t	t	t	t	t	t
3	t	t	t	t	t	t	t
4	t	t	t	t	t	t	T
6	t	t	t	t	t	t	T
8	t	t	t	t	t	t	T(ZT)
10	T	T	T	T	T	T+ZT	T+ZT
12	T	T	T	T	T	T+ZT	T+ZT

**t:** Circonia tetragonal solución sólida que se transforma a circonia monoclinica en el enfriamiento.

**T:** Circonia tetragonal solución sólida retenida a temperatura ambiente.

**ZT:** Titanato de circonio  $\text{ZrTiO}_4$ . Entre paréntesis trazas.

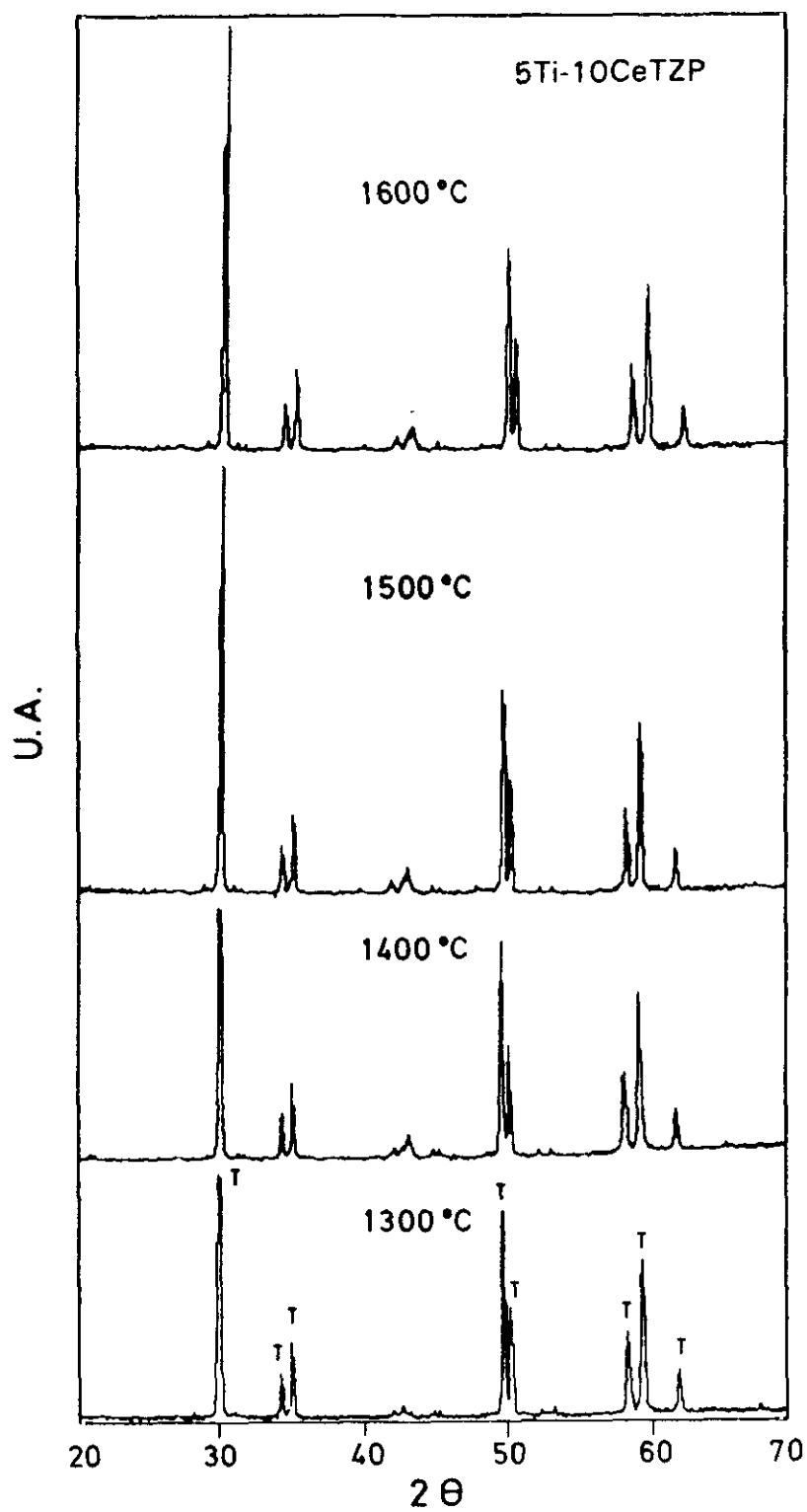


Fig.4.1.1a.-Fases encontradas por difracción de rayos-X a temperatura ambiente

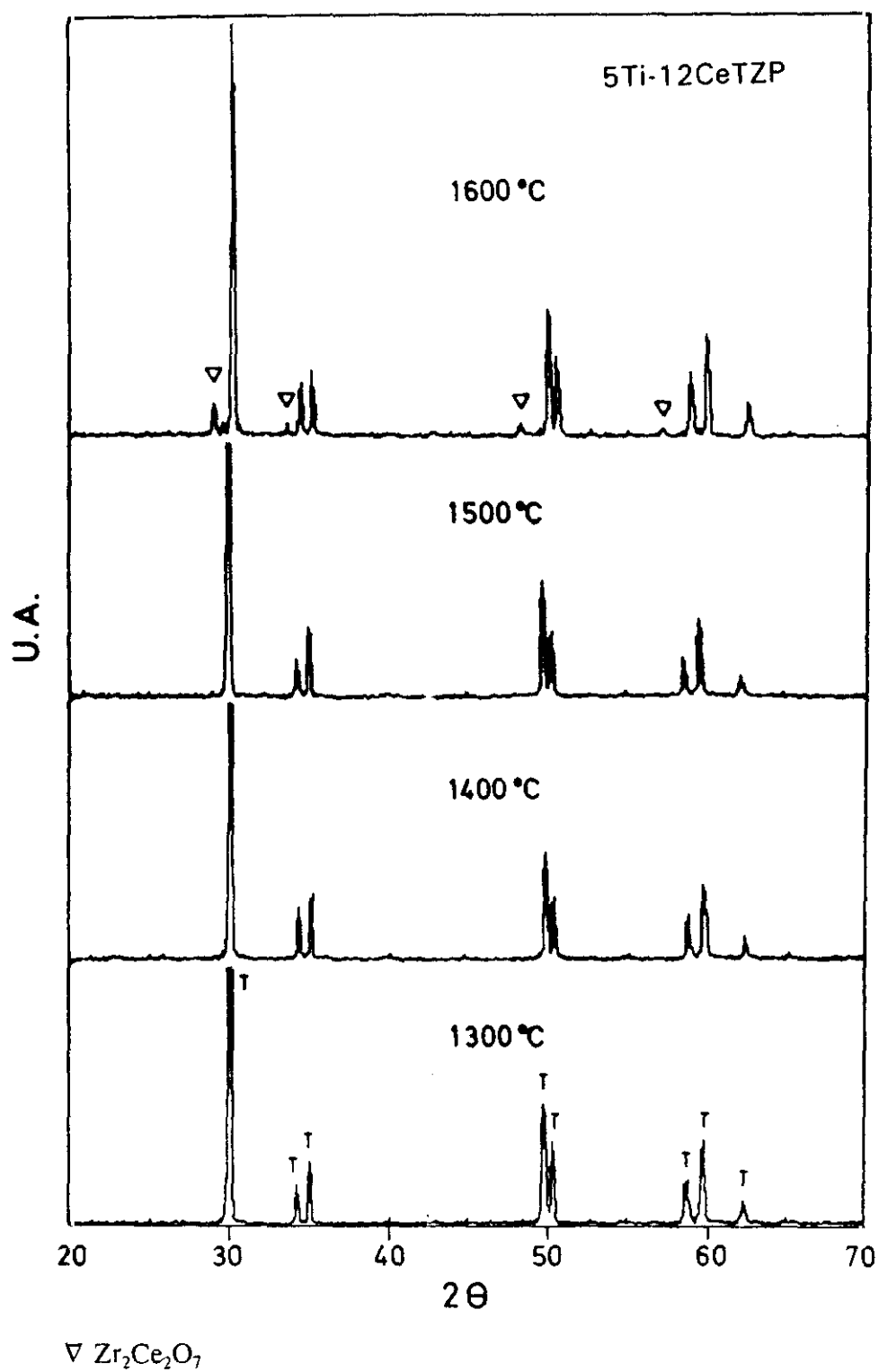


Fig.4.1.1b.-Fases encontradas por difracción de rayos-X a temperatura ambiente

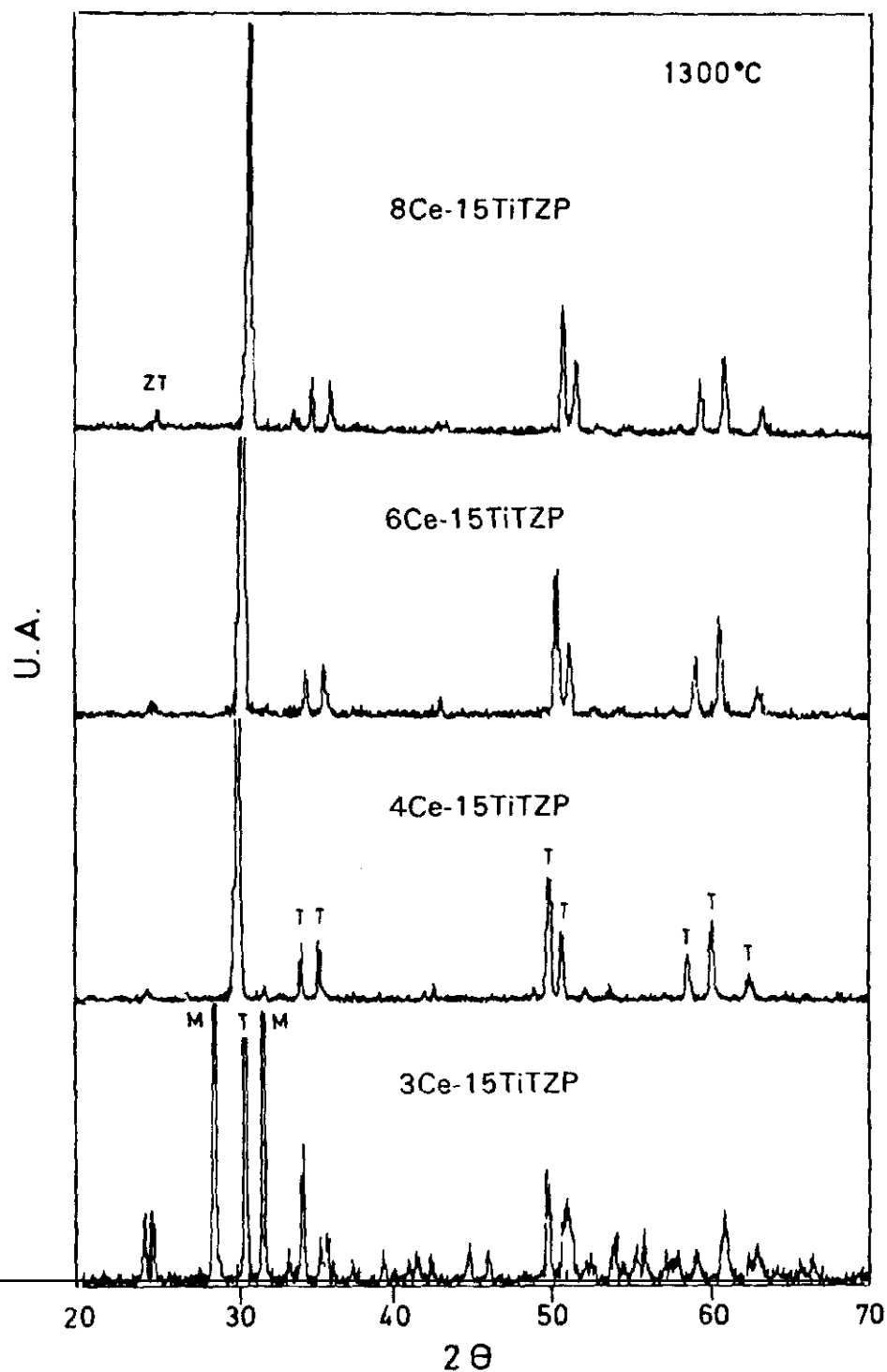


Fig.4.1.1c.-Fases encontradas por difracción de rayos-X a temperatura ambiente

#### 4.1.2.- ESTABILIDAD DE LA CIRCONIA TETRAGONAL TiCe-TZP CON LA TEMPERATURA.

Para que la fase ternaria Ti-Ce-TZP rica en ceria (10-12 moles %), sea retenida a temperatura ambiente después de la sinterización entre 1200 y 1350 °C se ha de cumplir que la composición contenga más de 8 moles %  $\text{CeO}_2$ . Por debajo de esta concentración se transforma a fase monoclinica durante el enfriamiento. Sin embargo, las composiciones de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  se transforman a la fase monoclinica en el enfriamiento. Las composiciones ternarias ricas en  $\text{TiO}_2$  (15 moles %) retienen su estructura tetragonal de alta temperatura cuando la concentración de  $\text{CeO}_2$  es, como mínimo, de 4 moles %. Concentraciones más bajas transforman a la fase monoclinica al enfriar. El motivo es que la adición de  $\text{CeO}_2$  disminuye la temperatura de transformación  $t \rightarrow m$  de la composición ternaria Ce,15Ti-TZP, desde  $\sim 500^\circ\text{C}$  para la binaria  $\text{ZrO}_2\text{-15Ti}$ , hasta  $\sim 100^\circ\text{C}$  para una composición que está próxima a  $81\text{ZrO}_2\text{-15TiO}_2\text{-4CeO}_2$ . La figura 4.1.2 muestra las curvas obtenidas por

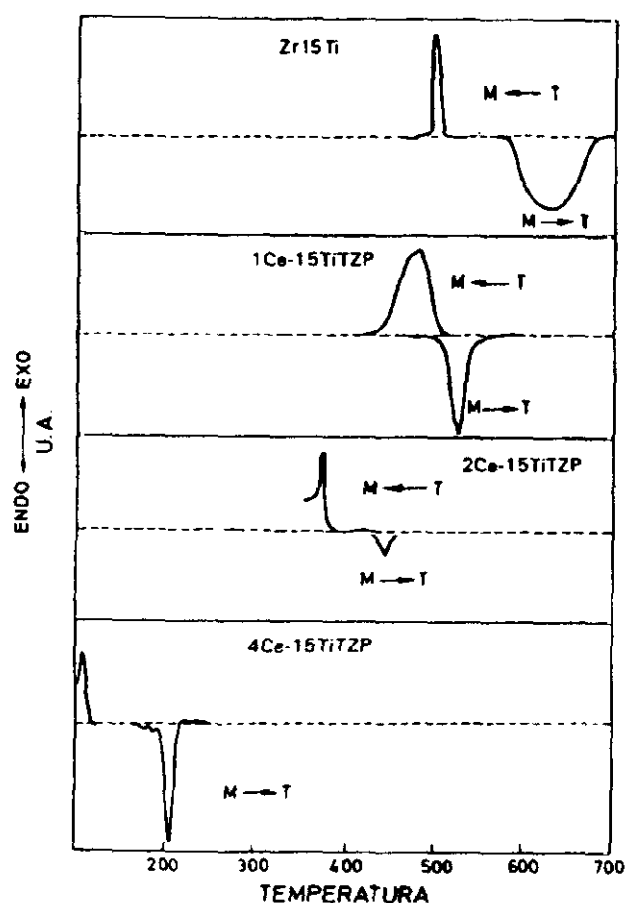


Fig.4.1.2.-Temperaturas de transformación  $M \rightarrow T$  en el calentamiento  $A_s$  y  $T \rightarrow M$  en el enfriamiento  $M_s$  obtenidas por dilatometría.

dilatometría en donde se puede observar las temperaturas de transformación  $m \rightarrow t$  ( $A_s$ ) en el calentamiento y de  $t \rightarrow m$  ( $M_s$ ) en el enfriamiento. La variación de dichas temperaturas con la concentración de  $\text{CeO}_2$  están representadas en la figura 4.1.3.

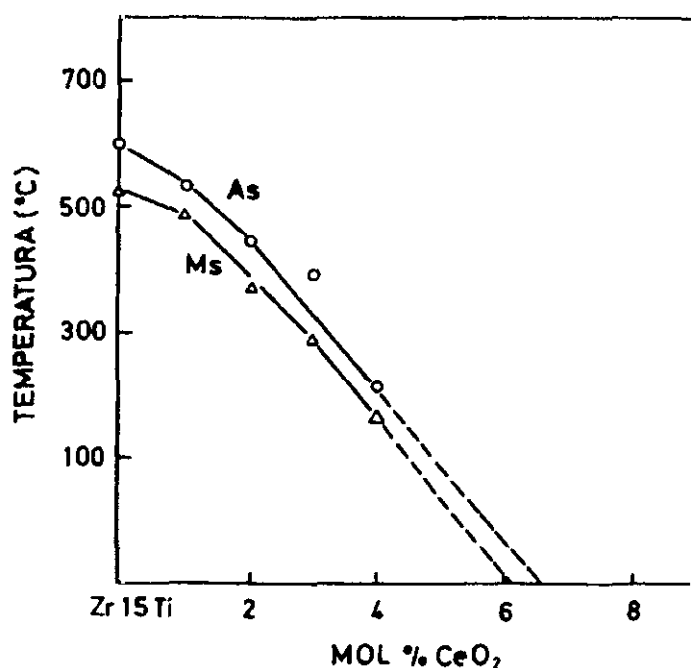


Fig.4.1.3.-Variación de las temperaturas de transformación  $M_s$  y  $A_s$  con el contenido de  $\text{CeO}_2$ .

La disminución de la temperatura de transformación  $t \rightarrow m$  es tan drástica que, a ese nivel térmico de  $\sim 100^\circ\text{C}$ , el movimiento de los átomos estará muy disminuido, y dicha transformación es tan lenta que la estructura tetragonal es retenida a temperatura ambiente. Hay que tener en cuenta que la temperatura de transformación del eutéctide para el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  es de  $\sim 150^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$  para una composición aproximada de 18 moles %  $\text{CeO}_2$  y, a dicha temperatura, la estructura tetragonal también es retenida a temperatura ambiente.

Dado que la adición de ambos óxidos no supone la creación de vacantes aniónicas que, de alguna manera, parecen fortalecer la estabilidad de la fase tetragonal de circonia, el hecho de que la fase tetragonal Ti-TZP (15 moles %) sea retenida a temperatura ambiente, cuando se le adiciona una determinada cantidad de  $\text{CeO}_2$ , nos lleva a la idea de que un factor



no considerado antes, cual es el *radio catiónico medio*,  $r_{cm}$  debe estar jugando un papel importante en la retención de dicha fase. Este se puede obtener mediante la expresión:

$$r_{cm} = \frac{(xr_{Zr^{4+}}) + (yr_{Ti^{4+}}) + (zr_{Ce^{4+}})}{x+y+z}$$

en donde x,y,z representan las concentraciones molares de  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  y  $CeO_2$  en las composiciones. Así, para una composición 80  $ZrO_2$ -15 $TiO_2$ -5 $CeO_2$  (en moles %) el radio catiónico medio es, aproximadamente, 0.78 Å, que es muy próximo al radio iónico del  $Zr^{4+}=0.79$  Å, con lo que el criterio de igualdad de radios catiónicos (de la matriz y del dopante) para la estabilización de la circonia, se ve prácticamente cumplido. Se podría aducir que mayores concentraciones de  $CeO_2$  aumentarán el  $r_{cm}$  de la solución sólida, facilitando la condición de estabilidad, sin embargo, ocurre que se sobrepasan los límites de solubilidad de ambos cationes en la red de circonia, por lo que empiezan a formarse otras fases, en este caso se trata del compuesto  $ZrTiO_4$ , que es lo que se corresponde con el diagrama de fases en equilibrio, como veremos más adelante.

Por encima de 1350°C, para las composiciones ricas en  $CeO_2$ , la estabilidad de la circonia tetragonal viene condicionada por el tamaño crítico de grano y, por tanto, el proceso de crecimiento de grano es el que hay que controlar para mantener la estructura estable a temperatura ambiente. En el caso de las composiciones ricas en  $TiO_2$ , la estabilidad de la solución sólida tetragonal Ce,Ti-TZP está determinada por la interacción entre los óxidos estabilizadores de la red. Cuanto mayor sea esta, más rápida será la desestabilización de la solución sólida tetragonal, transformandose a monoclinica en el enfriamiento.

#### 4.1.3.-TETRAGONALIDAD DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA TiCe-TZP.

La introducción de cationes de  $Ce^{4+}$  en la red de circonia aumenta los dos parámetros a y c, sin embargo, la tetragonalidad c/a disminuye. Por el contrario, con la concentración de  $Ti^{4+}$  c aumenta y a disminuye y, por tanto, la tetragonalidad c/a aumenta.

Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos-X para soluciones sólidas ternarias Ti-10Ce-TZP y Ti-12Ce-TZP.

**TABLA 4.2**  
**CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS xTi-10CeTZP**  
**POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

MUESTRA	T.S.	F.P.	$a_t$	$c_t$	c/a
3Ti-10CeTZP	1200	T	5.1144	5.2212	1.0209
	1300	T	5.1117	5.2176	1.0208
	1400	T	5.1263	5.2305	1.0203
	1500	T	5.1207	5.2230	1.0199
	1600	T+M (*)	5.1236	5.2310	1.0209
5Ti-10CeTZP	1200	T	5.1145	5.2240	1.0214
	1300	T	5.1112	5.2236	1.0219
	1400	T	5.1302	5.2167	1.0218
	1500	T	5.1031	5.2139	1.0217
	1600	T	5.1128	5.2215	1.0214
10Ti-10CeTZP	1200	T	-	-	-
	1300	T	5.1010	5.2285	1.0250
	1400	T	5.1043	5.2346	1.0255
	1500	T	5.1258	5.2619	1.0265
	1600	T	5.1128	5.2214	1.0212

T.S. Temperatura de sinterización (°C)

F.P. Fases presentes; (\*) Trazas

**TABLA 4.3**  
**CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS xTi-12CeTZP**

MUESTRA	T <sup>a</sup> . Sint.	F. Present	A <sub>h</sub>	G <sub>h</sub>	c/a
12CeTZP	1200	T	5.1225	5.2195	1.0189
	1300	T	5.1257	5.2209	1.0185
	1400	T	5.1215	5.2126	1.0178
	1500	T	5.1282	5.2207	1.0180
	1600	T	5.1267	5.2212	1.0184
1Ti-12CeTZP	1200	T	5.1234	5.2213	1.0191
	1300	T	5.1255	5.2240	1.0192
	1400	T	5.1255	5.2239	1.0192
	1500	T	5.1258	5.2242	1.0192
	1600	T	5.1267	5.2212	1.0184
2Ti-12CeTZP	1200	T	-	-	-
	1300	T	5.1245	5.2260	1.0198
	1400	T	5.1239	5.2258	1.0199
	1500	T	5.1232	5.2249	1.0199
	1600	T	5.1220	5.2240	1.0199
3Ti-12CeTZP	1200	T	-	-	-
	1300	T	5.1233	5.2278	1.0204
	1400	T	5.1255	5.2305	1.0204
	1500	T	5.1252	5.2298	1.0204
	1600	T	5.1255	5.2307	1.0204
5Ti-12CeTZP	1200	T	5.1162	5.2258	1.0214
	1300	T	5.1160	5.2249	1.0213
	1400	T	5.1187	5.2294	1.0216
	1500	T	5.1202	5.2282	1.0211
	1600	T+M	5.1043	5.2115	1.0210
10Ti-12CeTZP	1200	T	5.1187	5.2415	1.0254
	1300	T	5.1075	5.2389	1.0257
	1400	T	5.1070	5.2359	1.0252
	1500	T+M	5.1059	5.2270	1.0237
	1600	T+M	5.1139	5.2326	1.0232

La figura 4.1.4 muestra la variación de tetragonalidad  $c/a$  de soluciones sólidas binarias Zr-10Ce y Zr-12Ce cuando se les añaden hasta 10 moles %  $\text{TiO}_2$  y, por otra parte, la de la solución sólida Zr-15Ti al añadirle hasta 8 moles %  $\text{CeO}_2$  para muestras sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

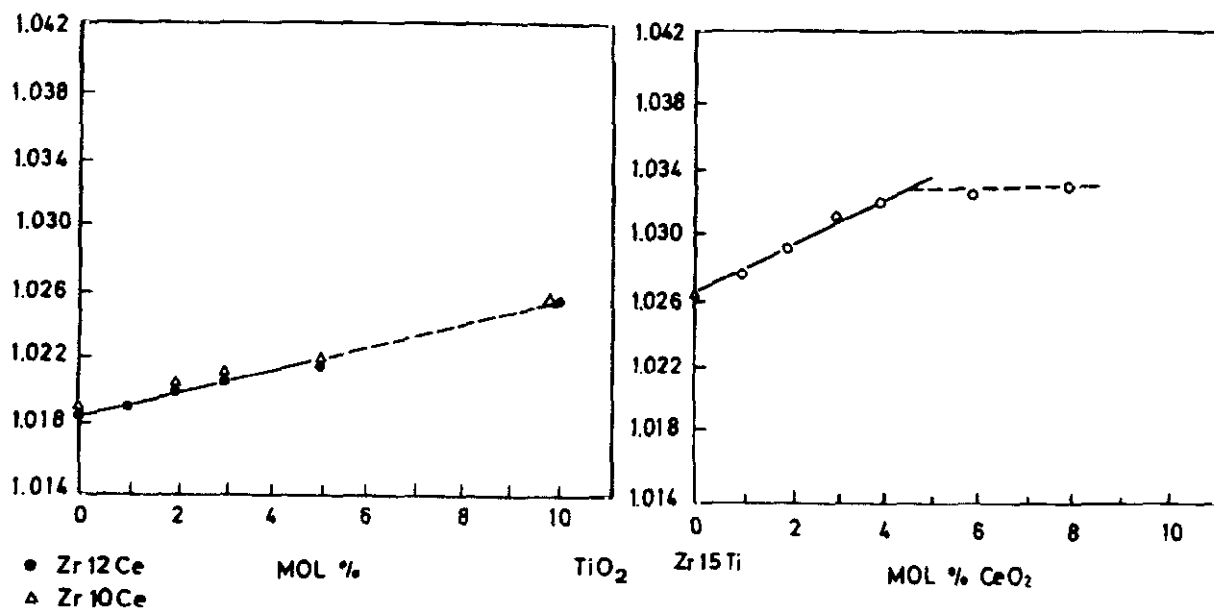


Fig.4.1.4.-Variación de la tetragonalidad  $c/a$  en función de los contenidos de dopante.

Si bien el valor del radio catiónico medio puede contemplarse como un factor que puede conducir a una mayor estabilidad de la solución sólida Ce,Ti-TZP, no explica por sí solo la retención de dicha fase a temperatura ambiente.

Hoy se conocen otros datos, a través de experimentos EXAFS, que ayudan a explicar tal fenómeno.<sup>9</sup> Así por ejemplo, se sabe que las distancias Ce-Ce y Ce-O, que entre los grupos  $\text{CeO}_8$  de la estructura fluorita de  $\text{CeO}_2$  son 3.83 Å y 2.35 Å respectivamente, cuando pasan a formar parte de la solución sólida tetragonal de circonia toman los valores de 3.63 Å y 2.30 Å. Aunque la primera de ellas (3.63 Å) coincide con la distancia Zr-Zr en la red de cationes, que sugiere que los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  estén distribuidos al azar en la red sustituyendo a los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  la menor distancia Ce-O en la solución sólida indica que se ha producido una cierta compresión del grupo  $\text{CeO}_8$  por la matriz de circonia.

Si se asume que la circonia tetragonal puede ser vista como una estructura laminar, en la que la tetragonalidad puede ser atribuida al fuerte enlace  $\text{Zr-O}_I$  (2.10 Å) dentro de las láminas frente al más débil  $\text{Zr-O}_{II}$  (2.34 Å) entre las mismas, y que ambos  $\text{O}_I$  y  $\text{O}_{II}$  forman tetraedros de diferentes tamaños alrededor del Zr, la introducción de  $\text{Ce}^{4+}$  que tiene coordinación 8, es decir, más simétrica, produce el efecto de disminuir esta diferencia de fuerzas de enlace, acercando los oxígenos y destruyendo total o parcialmente la estructura laminar, lo cual conlleva una disminución de la tetragonalidad.

Aunque en el caso del  $\text{Ti}^{4+}$  no se disponen de datos que expliquen su comportamiento al formar la solución sólida de circonia tetragonal, puede hacerse una aproximación por similitud con otro ión tetravalente, como es el  $\text{Ge}^{4+}$  con semejante radio catiónico, 0.68 Å, que es bastante más pequeño que el del  $\text{Zr}^{4+}$  (0.79) y que retiene la solución sólida de circonia tetragonal a temperatura ambiente. La explicación se debe a que, al contrario que en el caso del  $\text{Ce}^{4+}$ , la introducción de  $\text{Ge}^{4+}$  en la red de circonia conlleva un aumento de la distancia Ge-O. En el  $\text{GeO}_2$  hexagonal con coordinación cuatro la distancia es de 1.77 Å, y pasa a ser de 1.81 Å con coordinación cuatro en la solución sólida tetragonal de circonia y que está de acuerdo con las distancias Ge-O encontradas en la fase ordenada  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ . Por lo tanto, se cree que el ordenamiento de Ge-O en la solución sólida tetragonal de circonia es el mismo que se presenta en dicha fase ordenada  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ . Teniendo en cuenta que los valores de los factores de Débye-Waller para el enlace Ge-O son muy pequeños y que el  $\text{GeO}_2$  hexagonal tiene la distribución tetraédrica casi ideal  $\text{GeO}_4$ , se cree que dicho tetraedro  $\text{GeO}_4$  está muy poco distorsionado, tal vez algo dilatado, tanto en la circonia tetragonal como en la fase ordenada  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ . Como, por otra parte, se encontró que las distancias Zr-Ge eran de 3.62 Å, similares a las distancias Zr-Zr en la circonia tetragonal, se puede deducir que los cationes  $\text{Ge}^{4+}$  sustituyen a los  $\text{Zr}^{4+}$  en la subred de cationes de Zr. Por tanto, la sustitución de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ge}^{4+}$  conduce a un ordenamiento de  $\text{Ge}^{4+}$  en la red de cationes que, eventualmente, da lugar a la formación de una fase ordenada ( $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ ) manteniéndose el entorno local de oxígenos alrededor del cation  $\text{Ge}^{4+}$ . Por tanto, al contrario de lo que sucede con el  $\text{Ce}^{4+}$ , *el catión  $\text{Ge}^{4+}$  favorece el ordenamiento catiónico.*

Esquemáticamente, todo este fenómeno queda reflejado en la figura 4.1.5a para las soluciones sólidas  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$  y en la figura 4.1.5b para las de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

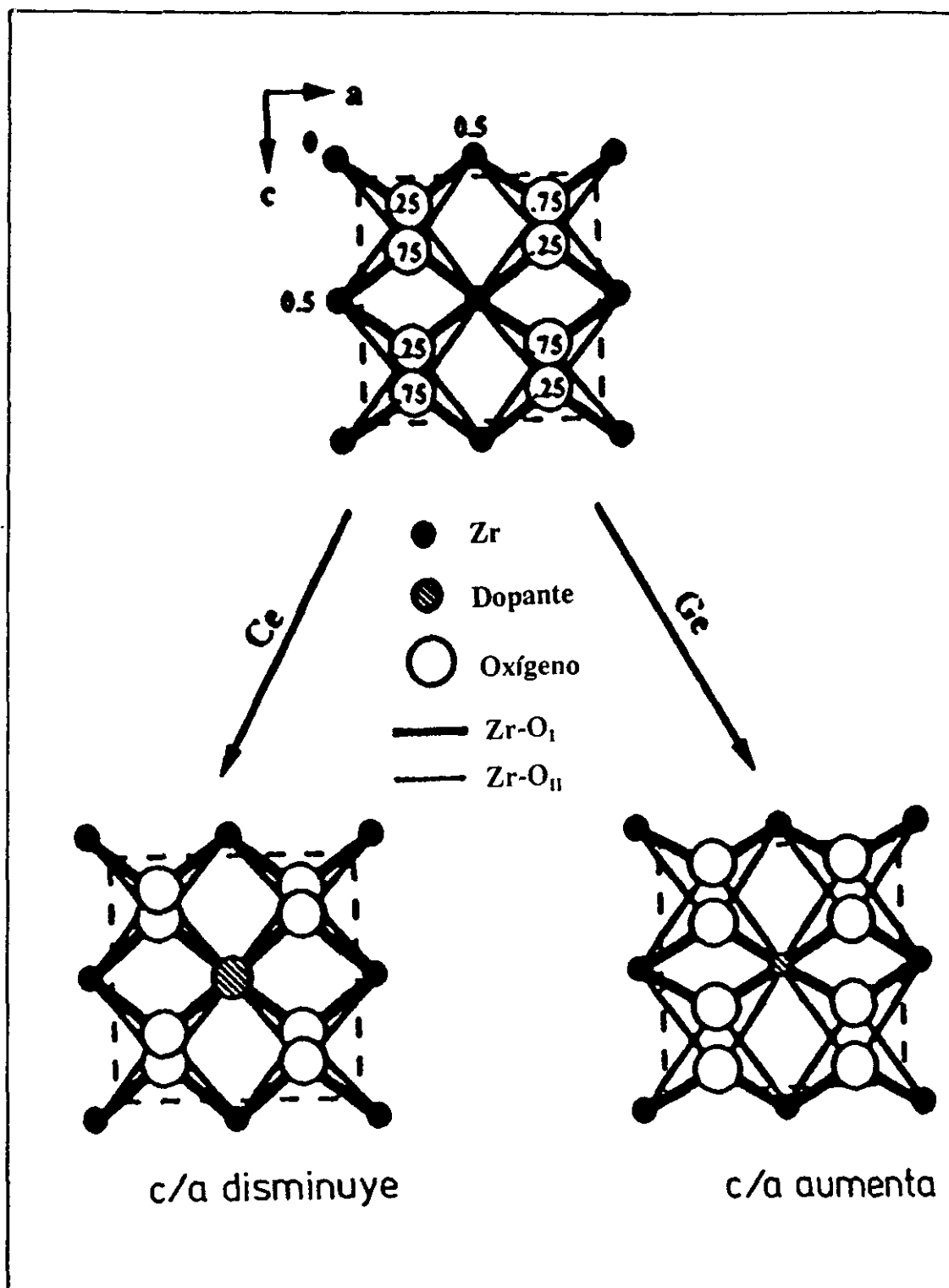


Fig.4.1.5a.-Ordenamiento iónico de las soluciones sólidas tetragonales  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ - $\text{GeO}_2$ .

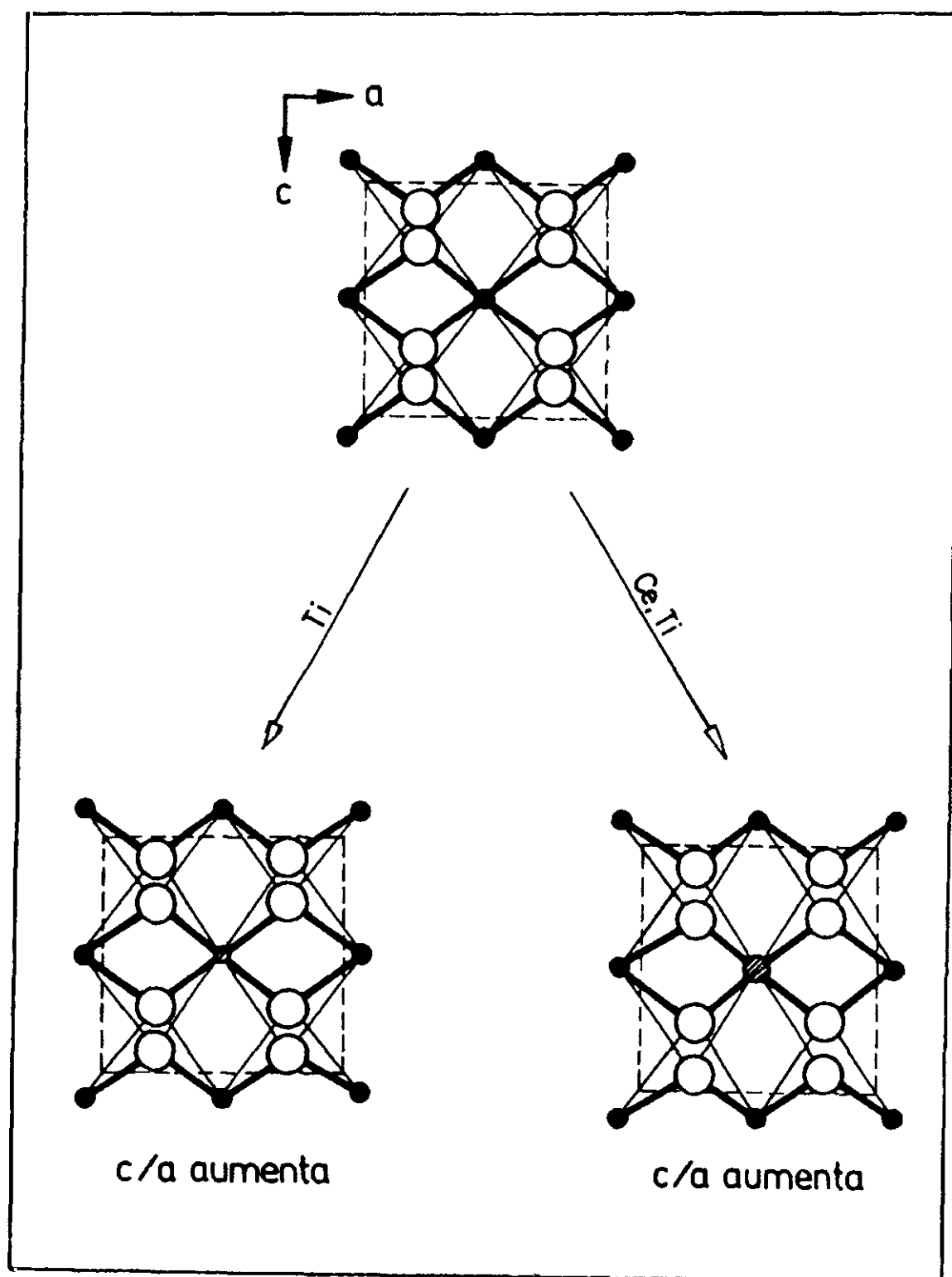


Fig.4.1.5b.-Probable ordenamiento iónico de las soluciones sólidas tetragonales  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

De acuerdo con dicho esquema, la tetragonalidad de la circonia aumenta con la concentración de  $\text{GeO}_2$ . Esto puede explicarse, teniendo en cuenta la estructura laminar de la circonia tetragonal, de la siguiente manera:

*Como se dijo anteriormente, la coordinación Ge-O, tanto en la solución sólida de circonia tetragonal como en la fase ordenada  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ , se bifurca en dos subgrupos Ge- $\text{O}_I$  y Ge- $\text{O}_{II}$  que son análogos a los de circonia Zr- $\text{O}_I$  y Zr- $\text{O}_{II}$ . La fuerza del enlace M-O, basada en la distancia de enlace, disminuye en el sentido de  $\text{Ge-O}_I > \text{Zr-O}_I > \text{Zr-O}_{II} > \text{Ge-O}_{II}$ , es decir, la diferencia de las fuerzas de enlace entre Zr- $\text{O}_I$  y Zr- $\text{O}_{II}$  se aumenta sustituyendo el catión  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ge}^{4+}$ . Por lo tanto, la introducción de  $\text{Ge}^{4+}$  en la red de circonia refuerza el enlace dentro de las láminas y lo disminuye entre las mismas, con lo que la tetragonalidad aumenta. De acuerdo con esto, el mecanismo trazado aquí podría ser aplicable a todos los dopantes tetragonales con radio catiónico más pequeño que el del  $\text{Zr}^{4+}$ .*

Para el caso del  $\text{Ti}^{4+}$  en el hipotético planteamiento de su coordinación octaédrica, las distancias Ti-O son bastante mayores (1.91 a 2.01 Å) que las de Ge-O (1.81 Å) con el mismo número de coordinación. Por otra parte, no se conoce la formación de fase ordenada alguna en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  que hiciese pensar en la posibilidad de un cierto ordenamiento catiónico. Sin embargo, al igual que en el caso del  $\text{GeO}_2$ , al introducir cationes  $\text{Ti}^{4+}$  en la red de circonia, la tetragonalidad de ésta aumenta con la concentración de  $\text{TiO}_2$  pero, al contrario de lo que ocurre allí, la fase tetragonal Ti-TZP no es estable a temperatura ambiente. Ello nos lleva a plantear la siguiente hipótesis: *si el mecanismo de distribución de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  en la red catiónica de Zr es el mismo que en el caso del  $\text{Ge}^{4+}$  entonces la fuerza del enlace Ti- $\text{O}_I$  es probablemente mayor que la del enlace Ti- $\text{O}_{II}$ , y a su vez, mayor que las de Zr- $\text{O}_I$  y Zr- $\text{O}_{II}$ .* Sin embargo, su influencia sobre el enlace dentro de las capas y entre las mismas no es tan grande como para incrementar la diferencia de fuerzas de enlace entre Zr- $\text{O}_I$  y Zr- $\text{O}_{II}$ . Debido a esto la tetragonalidad de la solución sólida de circonia conteniendo  $\text{TiO}_2$  aumenta con la concentración de éste, pero no lo suficiente como para disminuir la energía interna de deformación y ser estable a temperatura ambiente.

Si bien la hipótesis anterior puede ser aplicada a la solución sólida binaria  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , en el caso de la estabilización de la solución sólida tetragonal, con la adición de un



segundo óxido como  $\text{CeO}_2$ , había que pensar en un efecto combinado de ambos cationes con dos contribuciones contrapuestas, la del  $\text{Ce}^{4+}$  que hace disminuir la tetragonalidad y la del  $\text{Ti}^{4+}$  que la aumenta.

De la competición entre ambos cationes se obtiene, como balance final, la estabilización de la fase tetragonal, con un aumento considerable de la tetragonalidad, desde 1.0260 para la solución sólida tetragonal 15TiTZP, hasta 1.0325 en el caso de la ternaria 4Ce-15TiTZP. La introducción de  $\text{Ce}^{4+}$  permite una cierta dilatación del tetraedro  $\text{ZrO}_4$  y, por otro lado, la introducción de  $\text{Ti}^{4+}$  con coordinación octaédrica, propicia distancias Ti-O más cortas que las de Zr-O y, por tanto, una fuerza de enlace mayor que favorecería la anisotropía de la estructura tetragonal laminar, dando como resultado final un aumento de la tetragonalidad, una disminución mayor de la energía interna de deformación del subespaciado de cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y un cierto ordenamiento de los  $\text{Ti}^{4+}$  en la sub-red de cationes con lo que, a pesar del aumento de la tetragonalidad, la solución sólida ternaria CeTi-TZP es estable a temperatura ambiente. Esta hipótesis no puede darse como concluyente y nuevos estudios mediante MET y EXAFS podrían conducir a un mejor conocimiento de estas soluciones sólidas de circonia tetragonal.

#### 4.1.4.-EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE Ce,Ti-TZP CON LA TEMPERATURA.

Puesto que todas las composiciones estudiadas en el rango de temperatura de 1200° a 1600°C eran enfriadas hasta 500-600°C en pocos minutos, se puede considerar que la microestructura observada mediante MEB se corresponde con la del nivel térmico en el que han sido sinterizadas, es decir, se ha congelado el equilibrio a temperatura ambiente.

Por difracción de rayos-X se han podido detectar cuales son las fases que aparecen a medida que aumenta la temperatura e incluso cuantificarlas, y mediante MEB se ve cómo están distribuidas las mismas en la microestructura formada y cual es su morfología. Así, como se muestra la figura 4.1.6, hasta 1350°C, la única fase detectada es la tetragonal que se presenta con una microestructura de granos equiaxiales pequeños. Muy ocasionalmente se encontró en algunos puntos triples, en las composiciones ricas en  $\text{CeO}_2$ , la aparición de una pequeña cantidad de fase vítrea que, como veremos más adelante, puede corresponder a la del eutéctico más bajo del sistema, 1365°C, entre  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Un hecho importante es que

el tamaño de grano aumenta considerablemente en este intervalo de temperatura pero, a pesar de ello, la fase tetragonal permanecía estable a la temperatura ambiente, luego el tamaño de grano crítico para la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* no ha debido ser alcanzado. En un intento de establecer cual es dicho tamaño crítico de grano por encima del cual debe producirse la transformación espontánea  $t \rightarrow m$ , se sinterizó la composición que

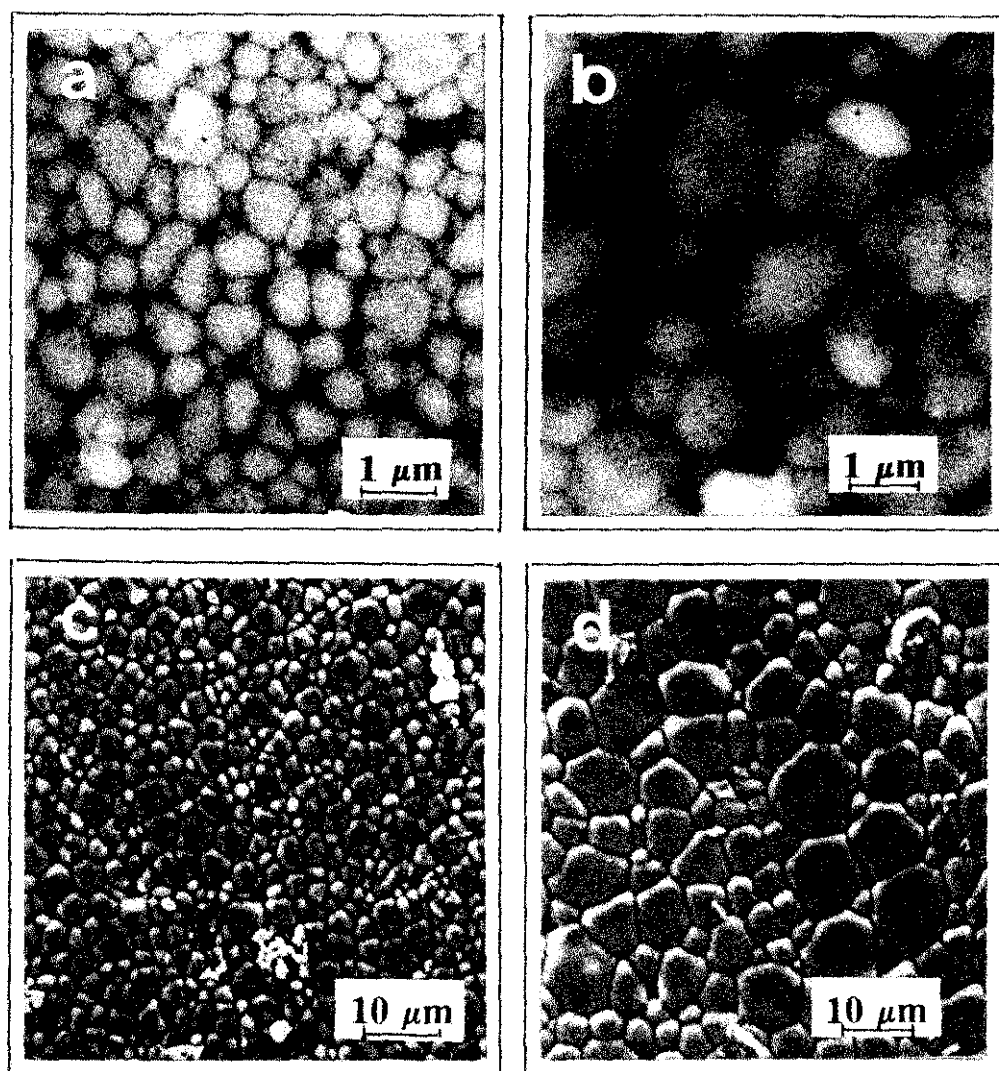


Fig.4.1.6.-Microestructuras de la muestra 5Ti-12CeTZP: a) 1200°C, b) 1350°C, c) 1500°C y d) 1600°C.

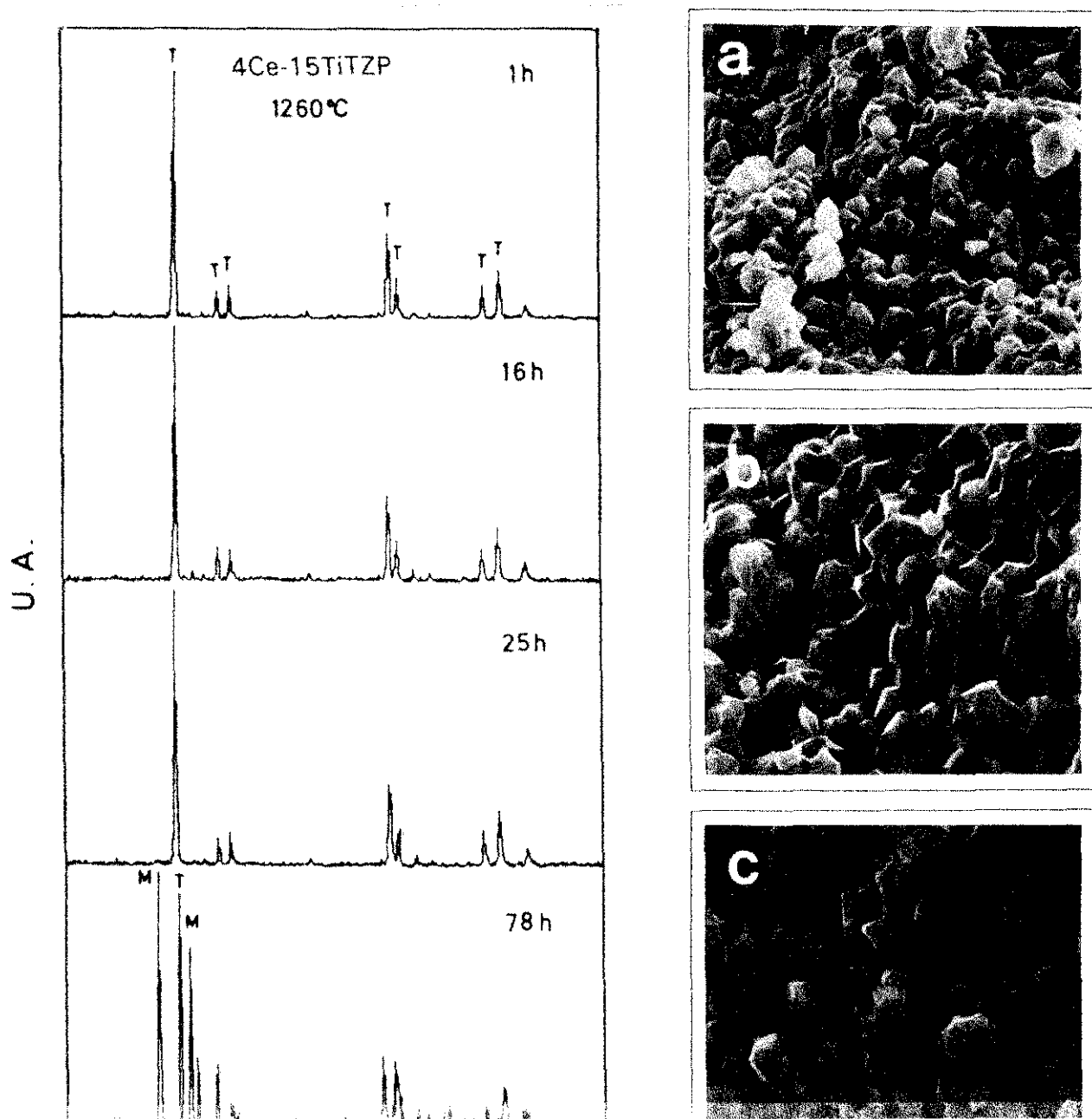
contiene  $81\text{ZrO}_2\text{-}15\text{TiO}_2\text{-}4\text{CeO}_2$  en moles % (4Ce-15TiTZP), a la temperatura de  $1260^\circ\text{C}$  entre 1 y 78 horas. La elección de dicha temperatura se hizo porque, de acuerdo con los datos de rayos-X y MEB, la fase tetragonal era la única fase presente en estado sólido y además estable a la temperatura ambiente. Para cada uno de los tiempos de sinterización se estudiaron, por rayos-X, las fases presentes y mediante MEB el tamaño de grano medido sobre la microestructura observada. La Tabla 4.4 recoge los datos obtenidos de los que se puede concluir que, al menos a dicha temperatura, la fase tetragonal de circonia es estable hasta un tamaño de grano igual o menor de  $2.6\text{ }\mu\text{m}$ , por encima del cual se desestabiliza.

**TABLA 4.4**  
**FASES PRESENTES Y TAMAÑO DE GRANO**  
**DE CIRCONIA TETRAGONAL 4Ce-15TiTZP A  $1260^\circ\text{C}$**

Tiempo (h)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	Fases
1	1.40	T
7	1.60	T
16	1.95	T
25	2.00	T
40	2.60	T
78	-	M + T (Se destruye)

La figura 4.1.7a presenta el seguimiento de la evolución de fases presentes mediante DRX en la misma composición 4Ce-15TiTZP en función del tiempo a  $1260^\circ\text{C}$ , y la figura 4.1.7b muestra las microestructuras de la superficie de fractura de algunas de dichas muestras sinterizadas. De la misma manera, también se ha estudiado la evolución de fases en las composiciones ternarias ricas en  $\text{CeO}_2$ , es decir, 10CeTZP y 12CeTZP conteniendo de 1 a 5 moles % de  $\text{TiO}_2$ . En todas ellas, al menos con concentraciones de hasta 3 moles % de  $\text{TiO}_2$ , la única fase presente fue la solución sólida tetragonal Ti,Ce-TZP que es estable a

temperatura ambiente. Igual que ocurría en las composiciones ricas en  $\text{CeO}_2$ , aquí la adición



de 1 a 5 moles % de  $\text{TiO}_2$  da lugar a un crecimiento de grano. Y de acuerdo con los datos obtenidos, parece que la presencia de este óxido favorece el proceso de crecimiento. La figura 4.1.8a, muestra la evolución de la microestructuras de las muestras xTi-12CeTZP con el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

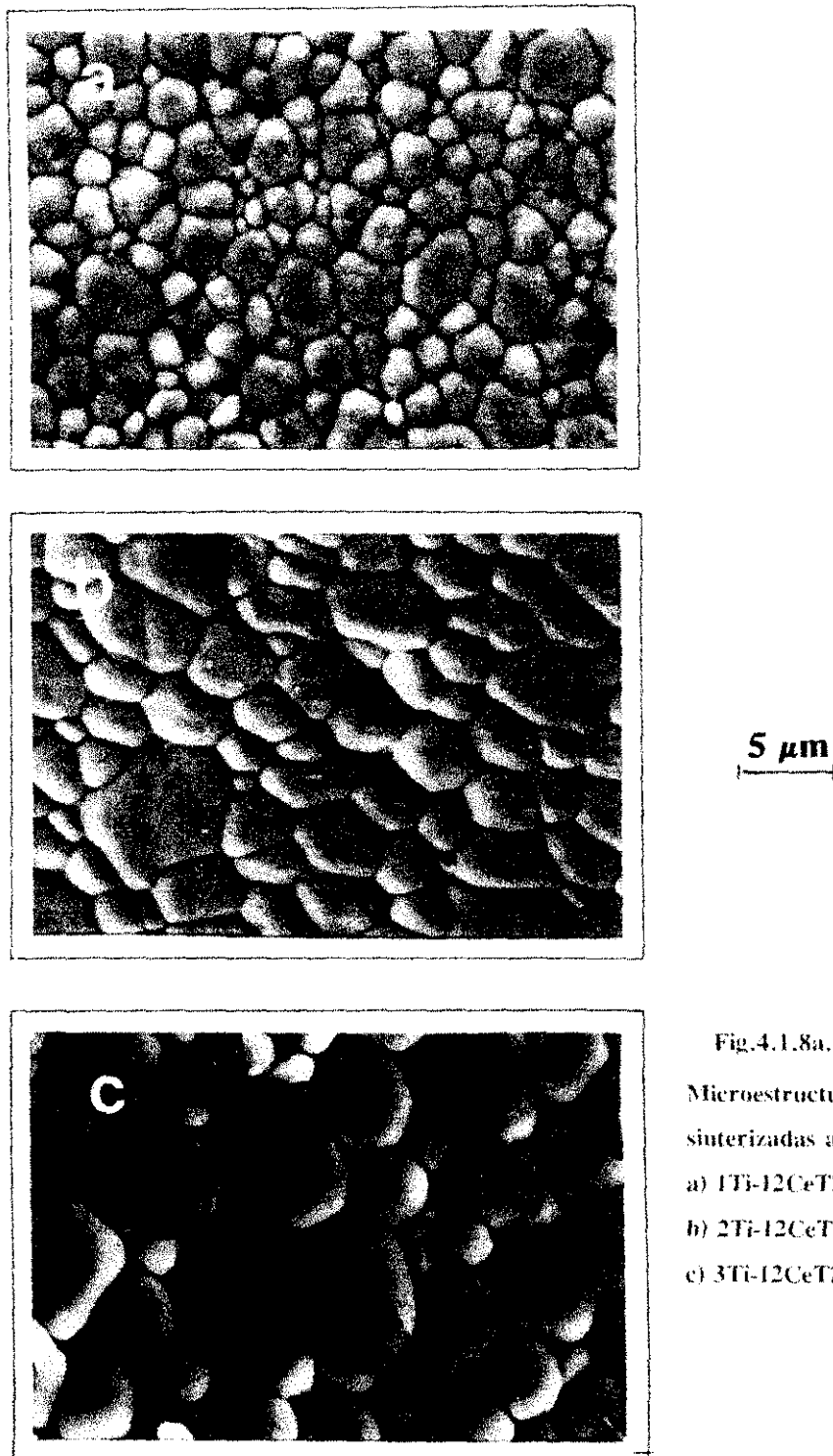


Fig.4.1.8a.

Microestructuras de muestras  
sinterizadas a 1500°C/2 horas:

- a) 1Ti-12CeTZP
- b) 2Ti-12CeTZP
- c) 3Ti-12CeTZP

Mediante DRX se obtienen difractogramas con una única fase tetragonal Ti,Ce-TZP, sin embargo, por MEB se detecta pequeñas cantidades de otra fase en los puntos triples intergranulares, incluso en composiciones conteniento 3 moles % de  $\text{TiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}$ , lo que determina claramente cual es el nivel térmico en el que debe existir la solución sólida tetragonal de circonia como única fase presente (ver figura 4.1.8b).

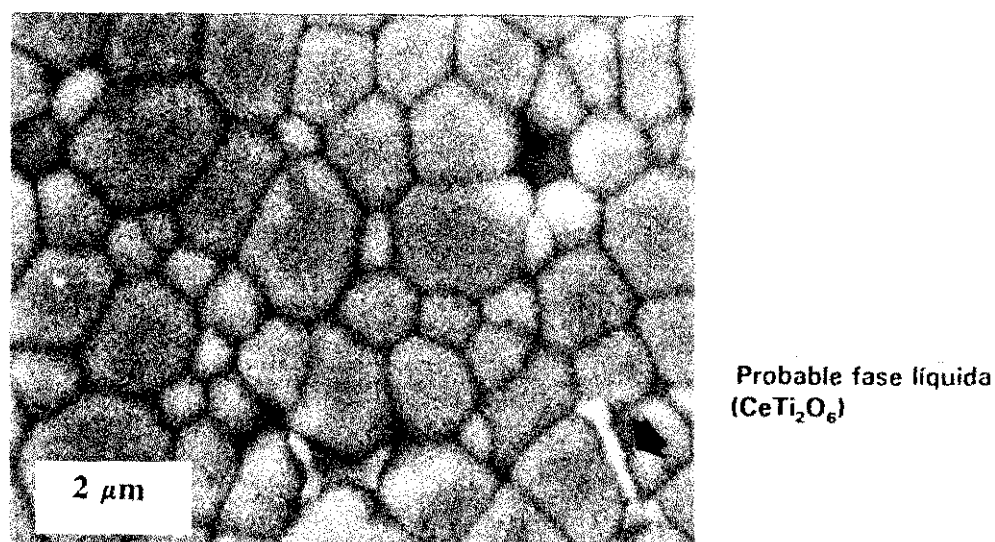


Fig.4.1.8b.-Microestructura de la muestra 3Ti-12CeTZP sinterizada a  $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

En las composiciones ricas en  $\text{CeO}_2$ , es decir,  $\text{Zr}_{10}\text{CeO}_2$  y  $\text{Zr}_{12}\text{CeO}_2$ , la presencia de  $\text{TiO}_2$  influye en la aparición, en principio, de una fase vítrea por reacción del  $\text{TiO}_2$  con pequeñas cantidades de óxido estabilizador de la fase tetragonal de circonia  $\text{CeO}_2$ , formando el compuesto  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ , que es el de más baja temperatura de fusión del sistema ternario. La cantidad de fase vítrea aumenta con la temperatura, sin embargo, ésta no es tan grande como para provocar la desestabilización de la fase tetragonal durante el enfriamiento.

Para determinar, con mayor precisión, las fases secundarias que acompañan a la circonia tetragonal, se hizo un estudio por EDAX tanto en el interior de grano de la fase tetragonal como en las impurezas que se localizan en los bordes de grano o en los puntos triples entre granos. La figura 4.1.9 muestra dicho estudio relacionado con las muestras 5Ti-12CeTZP y 10Ti-10CeTZP en las que la cantidad de segundas fases está bien desarrollada. Mientras que el análisis sobre los granos da una distribución de intensidades de pico bastante

coherente con una solución sólida tetragonal de circonia conteniendo  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , en el análisis de la fase secundaria es notable la presencia de Ce y Ti siendo mayor el número de cuentas. Esto nos lleva a pensar que los elipsoides que se detectan en los puntos triples, como si saliesen por capilaridad de la microestructura, están formados fundamentalmente, por una fase líquida del tipo  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  en la cual se encuentra embebida una cierta cantidad de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{CeO}_2 + 2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CeTi}_2\text{O}_6$ ), que funde incongruentemente a la temperatura de  $1365^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}^{10}$ .

El otro tipo de fase secundaria está formado principalmente por Zr y Ce, lo que determina que ésta se deba a la presencia de la solución sólida cúbica, tipo fluorita, de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$  o, dado el color negro de las muestras, que se haya producido una reducción del  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y la fase presente sea la solución sólida cúbica con estructura de pirocloro  $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ . No se descarta la formación de  $\text{ZrTiO}_4$ .

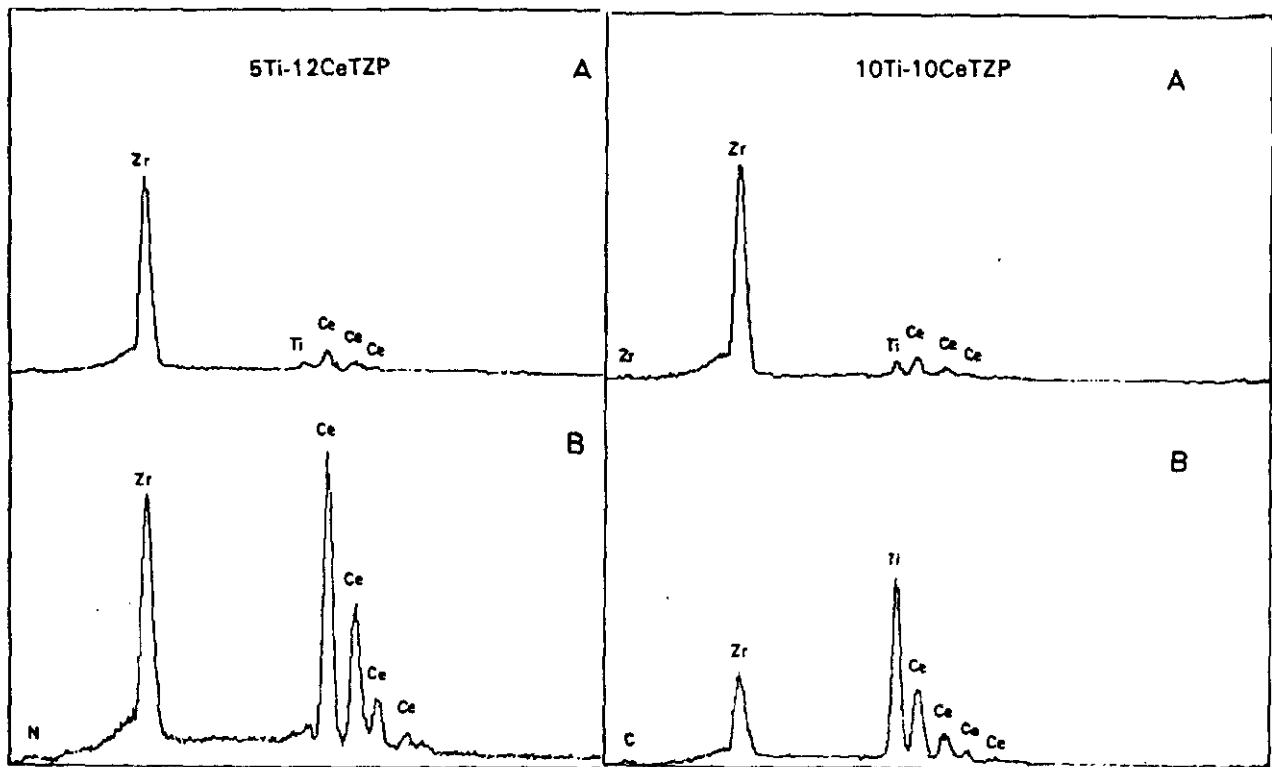


Fig.4.1.9.-Estudio por EDAX de muestras sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ : A) análisis de grano, B) fase secundaria.

Del estudio mediante rayos-X de la composición 10Ti-12CeTZP en función de la temperatura, como pone de manifiesto la figura 4.1.10, se pudo constatar que la fase presente puede ser la solución sólida cúbica del tipo pirocloro ( $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ) o la solución sólida cúbica de tipo fluorita de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$ , ya que los picos de ambas se solapan.

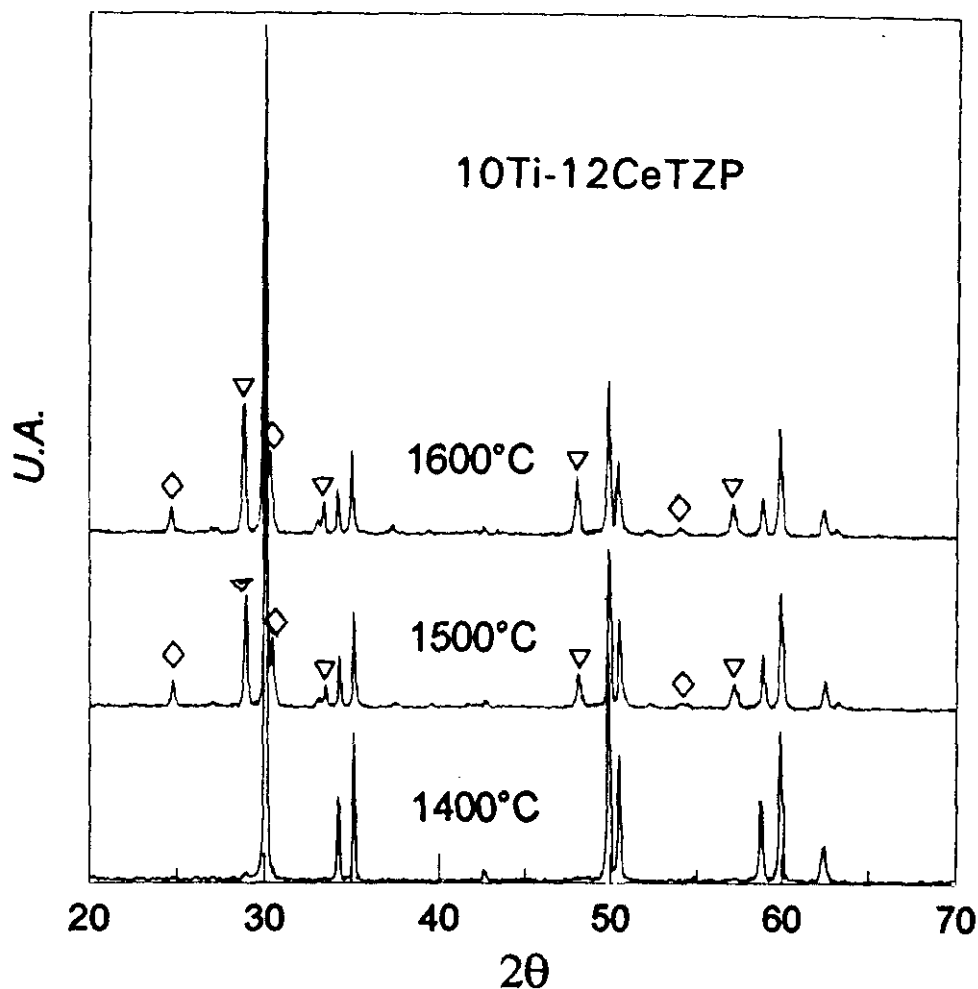


Fig.4.1.10.-Evolución de las fases presentes con la temperatura de la muestra 10Ti-12CeTZP:  $\sim$   $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\nabla$   $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

En las composiciones ricas en  $\text{TiO}_2$ , Ce-15TiTZP la evolución microestructural viene determinada por la aparición casi inmediata, por encima de  $1350^\circ\text{C}$ , de dos fases sólidas bien diferenciadas, una es la circonia tetragonal y la otra es el titanato de circonio ( $\text{ZrTiO}_4$ ). A estas fases les acompaña casi siempre una fase líquida que corresponde, en principio, al compuesto  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$ , que funde a  $1365^\circ\text{C}$ , como se indicó anteriormente.



La figura 4.1.11 muestra los difractogramas de las composiciones 4Ce-15TiTZP, 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP sinterizadas a 1500°C/2h, en los que se puede observar, que no solamente existen las fases antes mencionadas sino que, además aparece circonia monoclinica formada como consecuencia de la desestabilización de la circonia tetragonal.

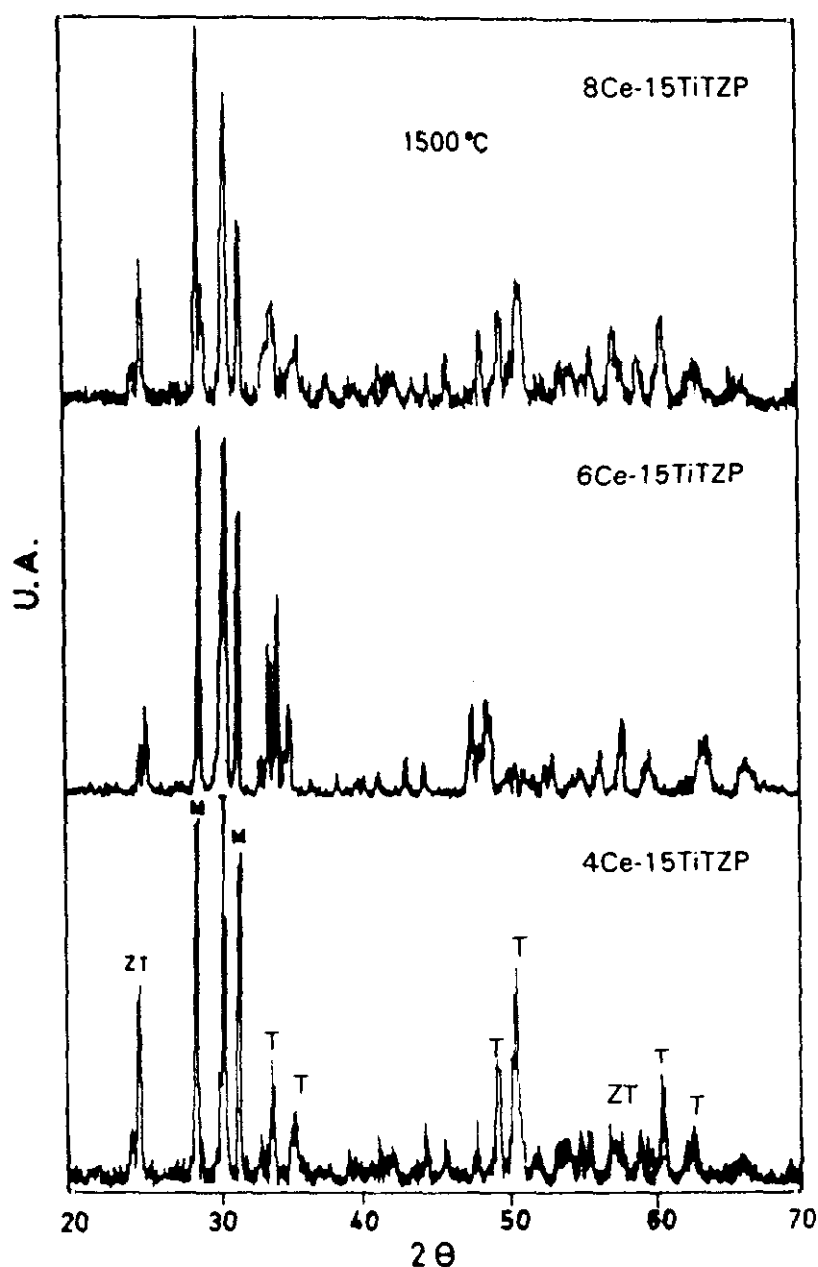


Fig.4.1.11.-Difractogramas de las muestras sinterizadas a 1500°C/2h.

La figura 4.1.12 muestra la evolución microestructural en función de la temperatura de la composición 6Ce-15TiTZP seguida mediante MEB. Los granos de circonia tetragonal se ven, en algunas ocasiones, separados por una interfase grisácea que corresponde al  $\text{ZrTiO}_4$ . Otra fase, de color blanco, parece corresponder al pirocloro  $\text{Zr}_3\text{Ce}_2\text{O}_7$  como consecuencia de la reducción del  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Los granos de circonia tetragonal aparecen en el apartado c de dicha figura, llenos de maclas como consecuencia de la transformación parcial a monoclinica, confirmando los resultados de DRX.

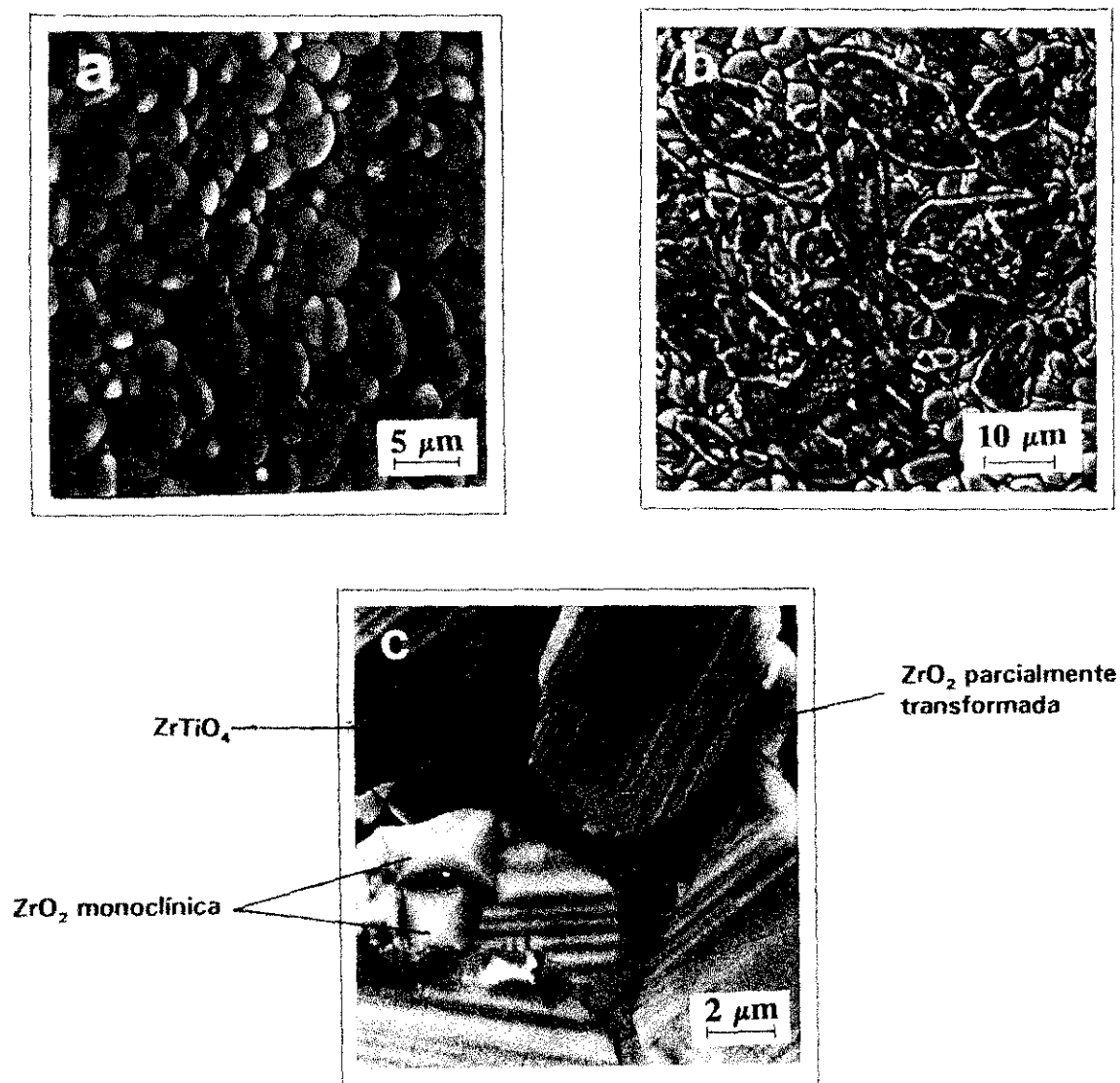


Fig.4.1.12.-Microestructuras de la muestra 6Ce-15TiTZP en función de la temperatura: a) 1400°C, b) 1500°C y c) 1500°C.

Dado que la circonia tetragonal coexiste aún con las demás fases, se ha de pensar que la composición de esta no sea la misma que se formó en un principio a más baja temperatura y que, de acuerdo con la figura 4.1.4, presentaba una relación constante de  $c/a=1.032$ . Efectivamente, se midió dicha relación de la circonia tetragonal y los valores oscilaban desde 1.030 a 1.034, lo cual indica que la cantidad de óxido estabilizador en la misma ha sufrido fluctuaciones. Las figuras 4.1.13 y 4.1.14 muestran los diagramas de EDAX, para las muestras 4Ce-15TiTZP, 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP, sinterizadas a  $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ , tanto en los granos de circonia tetragonal (A), como en las nuevas fases en forma de elipsoides (B).

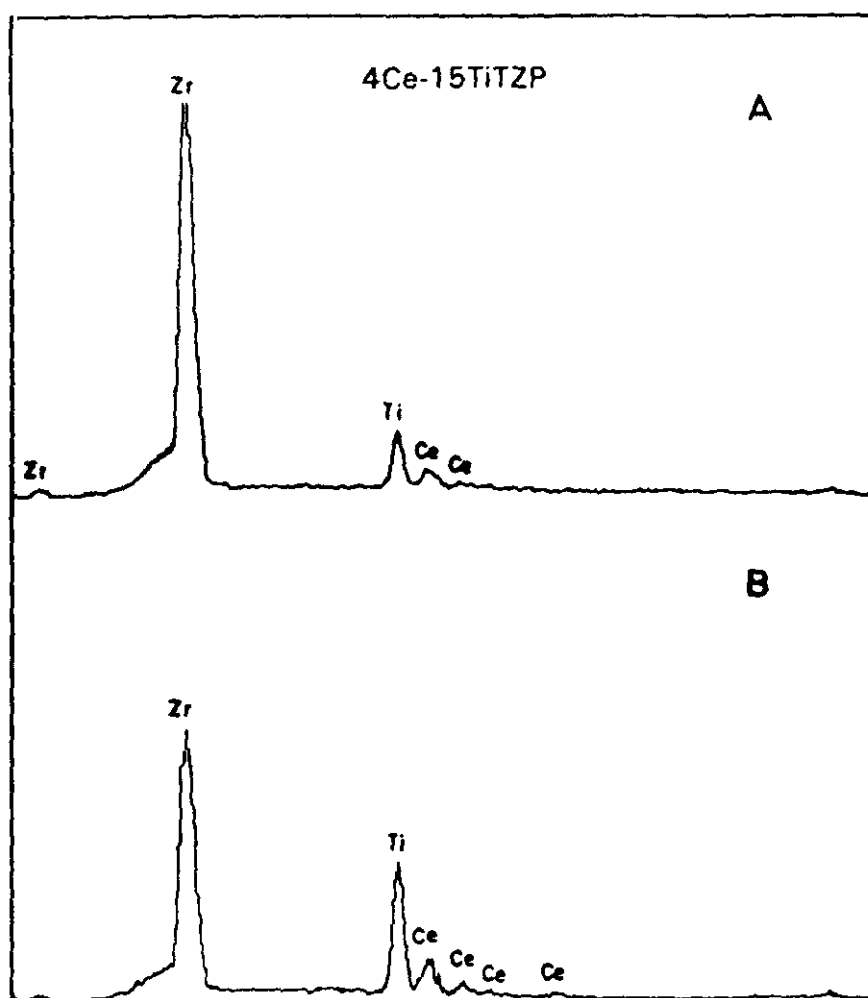


Fig.4.1.13.-Estudio mediante EDAX de las muestra 4Ce-15TiTZP sinterizada a  $1300^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ : A) grano, B) elipsoides.

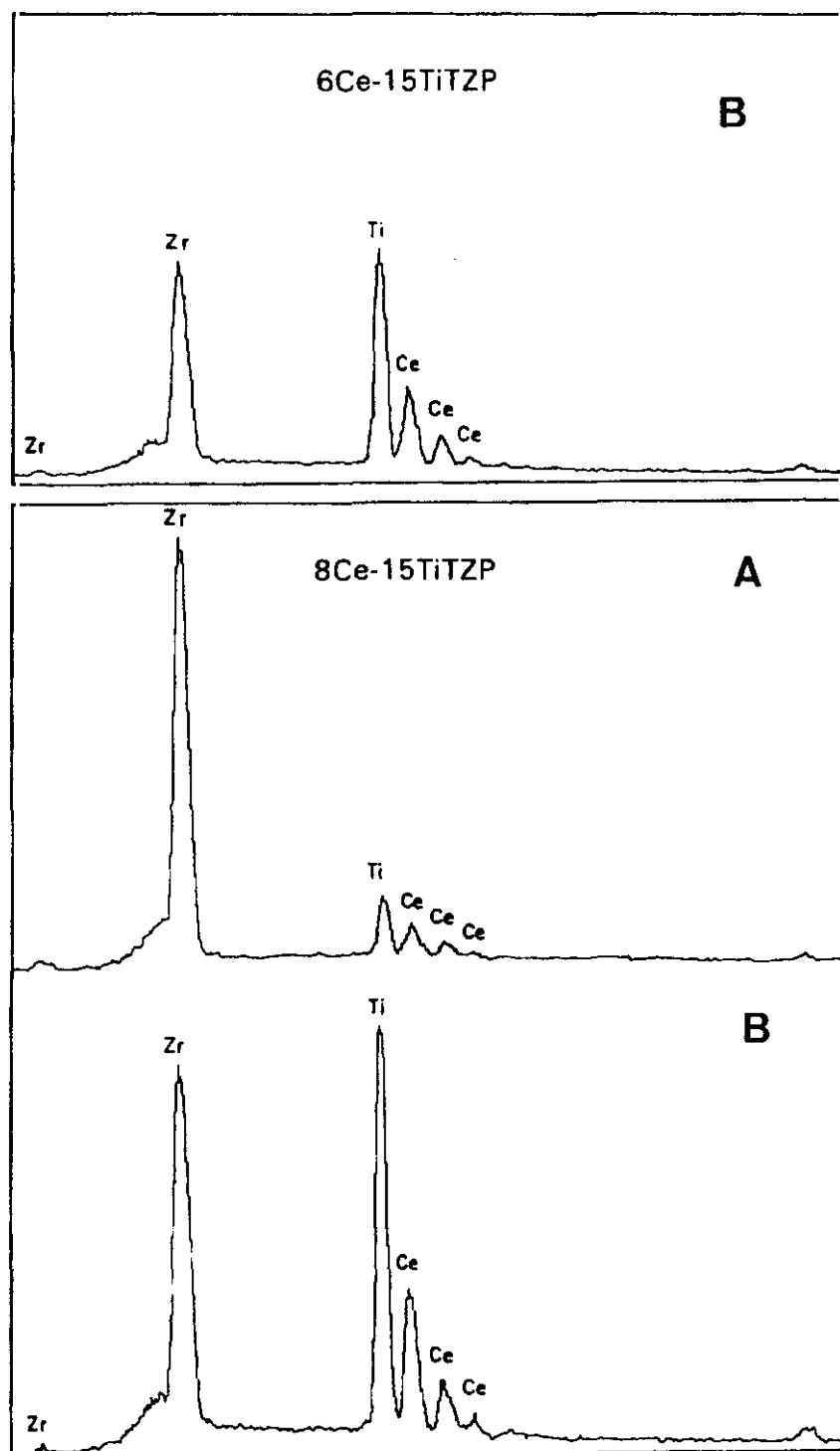
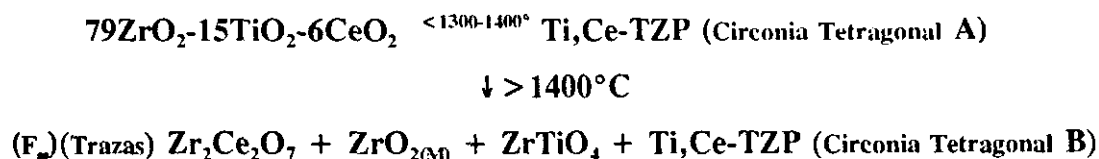


Fig.4.1.14.-Estudio mediante EDAX de las muestras 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP: A) grano, B) elipsoide.

Las relaciones Zr/Ti y Zr/Ce ya no son las mismas que existían al principio y, si bien los resultados del análisis EDAX son semicuantitativos, sin embargo, los cambios en las intensidades de los picos indican variaciones en la composición atribuidas a reacciones de de partición que han tenido lugar en estos niveles térmicos. Estos resultados nos permiten avanzar la siguiente reacción de partición:



siendo A y B circonia tetragonal, conteniendo distintas concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ . Este fenómeno de desestabilización de la circonia tetragonal debe tener su origen en que, por encima de  $1400^\circ\text{C}$ , la actividad de los óxidos estabilizadores de dicha estructura es muy alta e interaccionan entre sí para formar, por un lado, una fase del tipo pirocloro  $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  y, por otro lado, el  $\text{ZrTiO}_4$ . La formación de estos compuestos va en detrimento de la fase tetragonal que, en función de la cantidad formada de ellos, se transforma en la cantidad equivalente de circonia monoclinica. La posible existencia de una fase líquida tipo  $\text{CeTi}_2\text{O}_6$  no es fácil de detectar.

#### 4.1.5.-ESTABLECIMIENTO DEL DIAGRAMA DE FASES TERNARIO EN EL SUBSÓLIDO.

De acuerdo con los resultados experimentales se pueden establecer los campos de existencia de la circonia tetragonal ternaria Ti,Ce-TZP en las dos regiones térmicas antes mencionadas, es decir, por debajo y por encima de  $1350^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$ , tal y como se representa en las figuras 4.1.15 y 4.1.16. Se ha de mencionar otra vez que, en esos niveles térmicos, las fases en equilibrio son las indicadas pero por debajo de  $\sim 1190^\circ\text{C}$ , temperatura de la transición *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclinica* de la circonia pura. Aquellas composiciones ricas en  $\text{CeO}_2$  pero no superior a  $\sim 16$  moles % (composición eutectoide del sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$ ) y que contengan hasta un máximo de 5 moles % de  $\text{TiO}_2$ , retendrán la estructura tetragonal como única fase presente a temperatura ambiente. En el otro extremo, la región rica en  $\text{TiO}_2$ , únicamente retendrán la estructura tetragonal a temperatura ambiente aquellas composiciones

que contengan no más de 18 moles %  $\text{TiO}_2$  (composición aproximada del eutectoide del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ) y de 4 a 8 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Concentraciones más bajas de  $\text{CeO}_2$  no estabilizan la fase tetragonal a temperatura ambiente y se transforman en fase monoclinica.

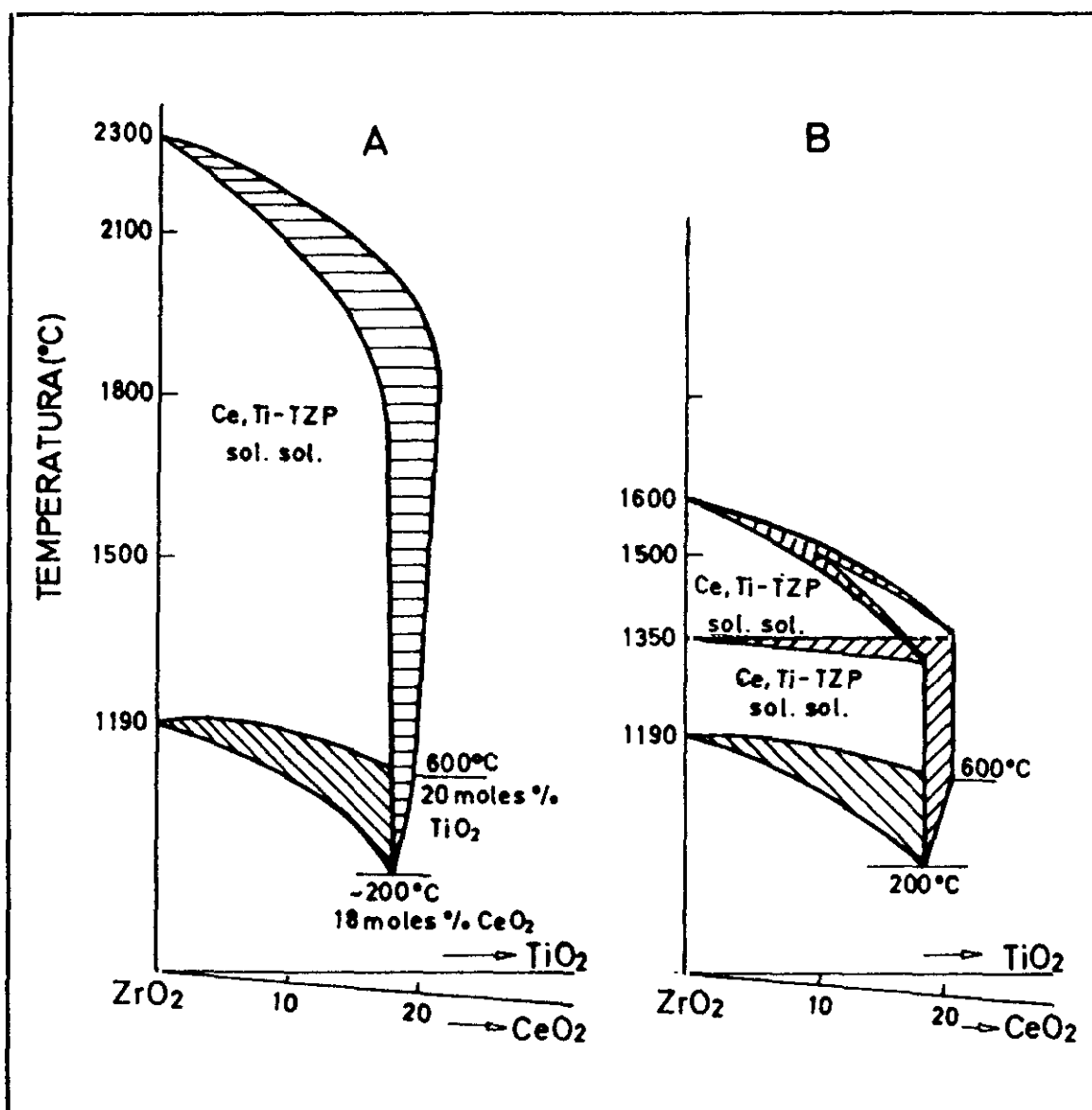


Fig.4.1.15.-Volumen de existencia de la circonia tetragonal: A) De acuerdo con los diagramas binarios  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , B) Hasta 1350-1400°C y por encima de esta temperatura según los resultados experimentales.

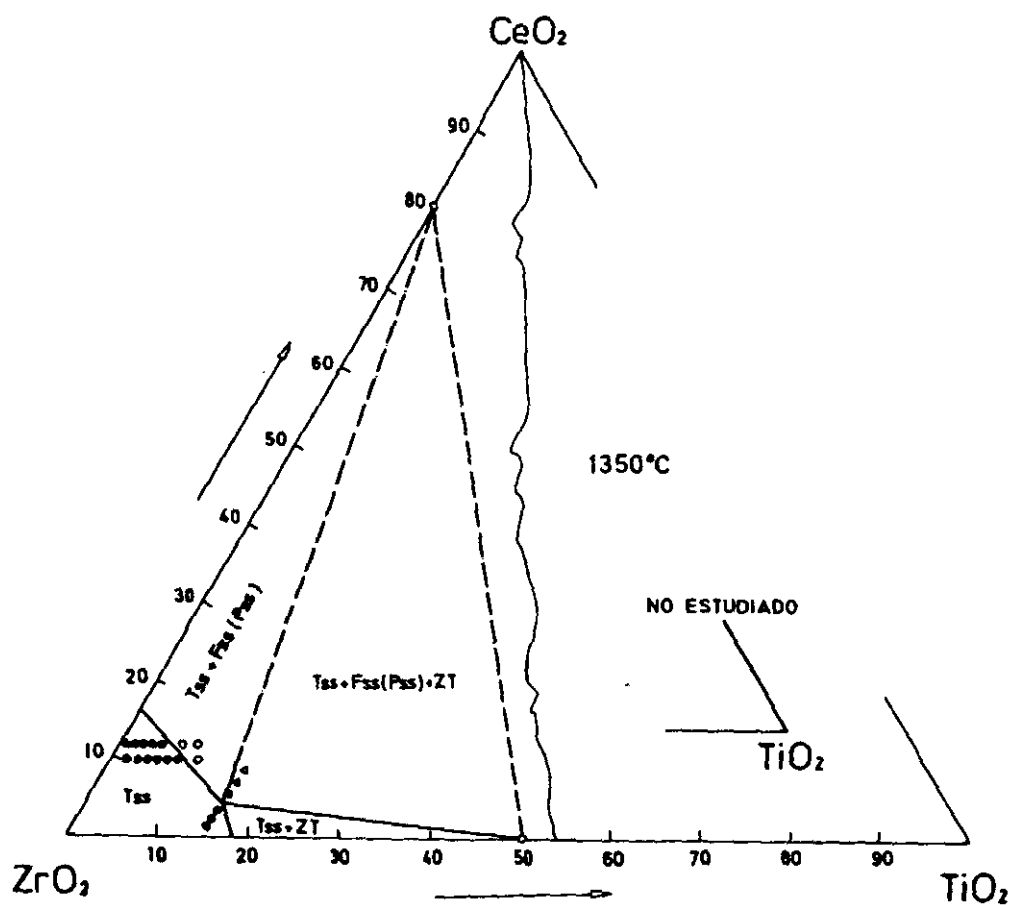
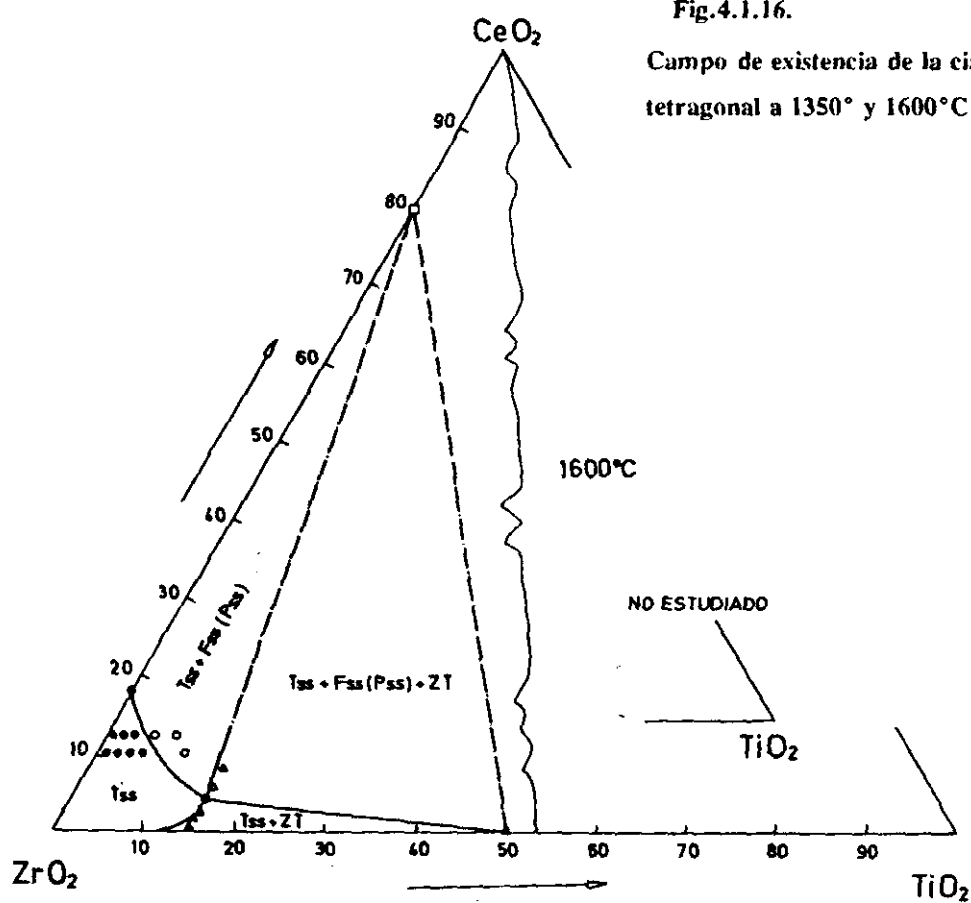


Fig.4.1.16.

Campo de existencia de la circonia tetragonal a  $1350^\circ$  y  $1600^\circ\text{C}$



#### 4.1.6.-SINTERIZACIÓN DE MATERIALES BASADOS EN CeTi-TZP.

De acuerdo con los resultados obtenidos al establecer, de una forma tentativa, el diagrama de fases ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ , se estudiaron únicamente aquellas composiciones que permiten la consecución de la fase tetragonal estable a temperatura ambiente. Sobre esta base, la Tabla 4.5 muestra las composiciones ternarias del sistema que se han obtenido mediante sinterización.

**TABLA 4.5**  
**COMPOSICIONES SELECCIONADAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ .**  
(Óxidos en moles %).

MUESTRA	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{CeO}_2$
1Ti-10CeTZP	89	1	10
2Ti-10CeTZP	88	2	10
3Ti-10CeTZP	87	3	10
5Ti-10CeTZP	85	5	10
1Ti-12CeTZP	87	1	12
2Ti-12CeTZP	86	2	12
3Ti-12CeTZP	85	3	12
5Ti-12CeTZP	83	5	12
4Ce-15TiTZP	81	15	4
6Ce-15TiTZP	79	15	6
8Ce-15TiTZP	77	15	8



#### 4.1.6.1.-Composiciones ricas en $\text{CeO}_2$ .

##### a) Caracterización de los polvos

Los polvos de cada una de las composiciones se prepararon según el diagrama de flujo correspondiente descrito en el apartado 3.1.

Mediante DRX de los polvos calcinados se pone de manifiesto que, las diferentes composiciones, están formadas por una mezcla de fases tetragonal (mayoritaria) y monoclinica. La observación mediante MEB para las composiciones 3Ti-10CeTZP, 3Ce-10TiTZP y 5Ti-12CeTZP, que se consideran representativas de todas ellas, figura 4.1.17,

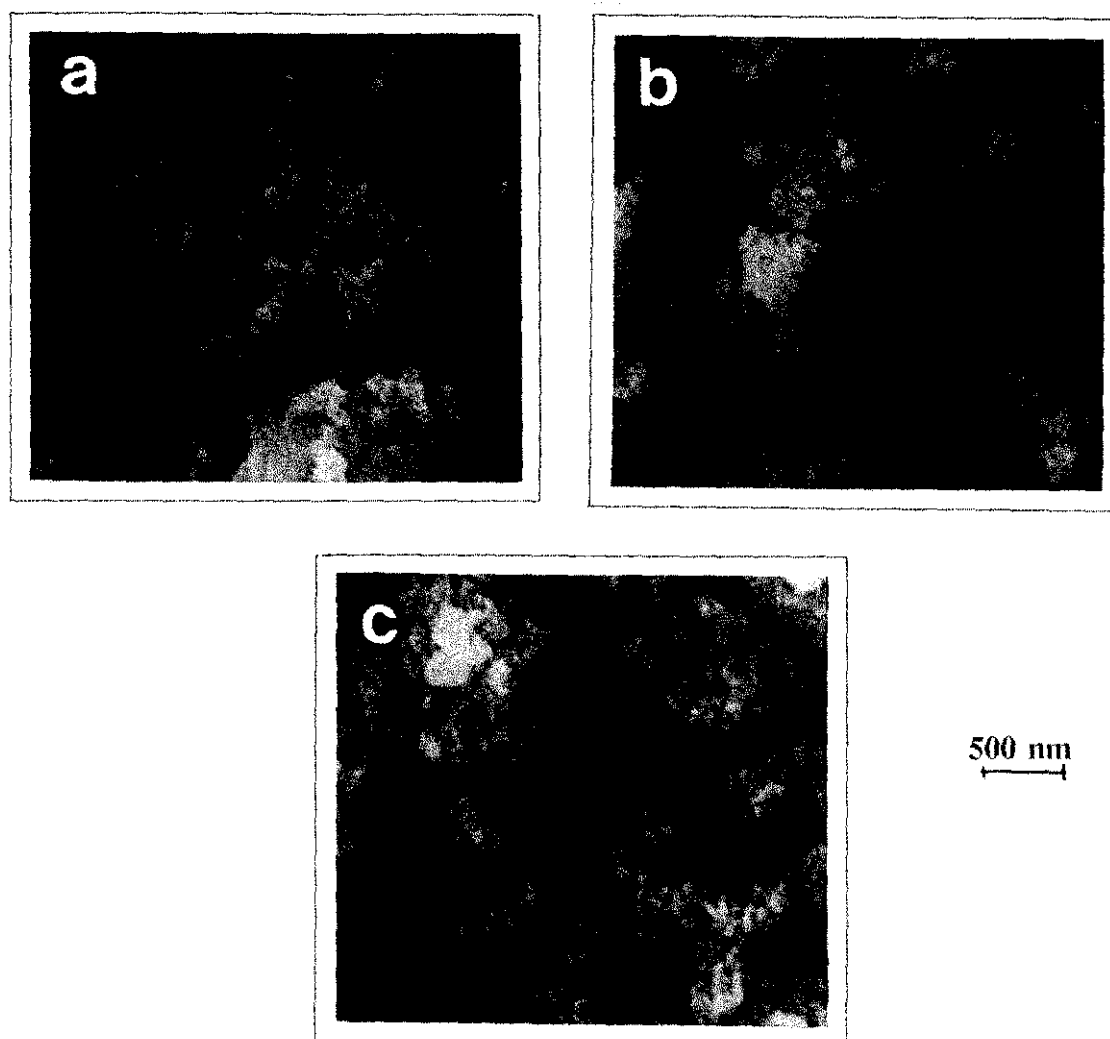


Fig.4.1.17.-Observaciones por MEB de las muestras: a) 3Ti-10CeTZP, b) 3Ce-10TiTZP y c) 5Ti-12CeTZP.

demostraban que las mismas estaban formadas por aglomerados blandos de partículas muy pequeñas cuyo tamaño estaba en la escala de los nanómetros ( $< 100$  nm). La no existencia de aglomerados, con esquinas puntiagudas, da a entender que se trata de polvos sueltos, fáciles de compactar. La figura 4.1.18, muestra el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión, MET del tamaño de las partículas primarias que integran los aglomerados. Como se puede observar, todas ellas presentan un tamaño que se encuentra comprendido

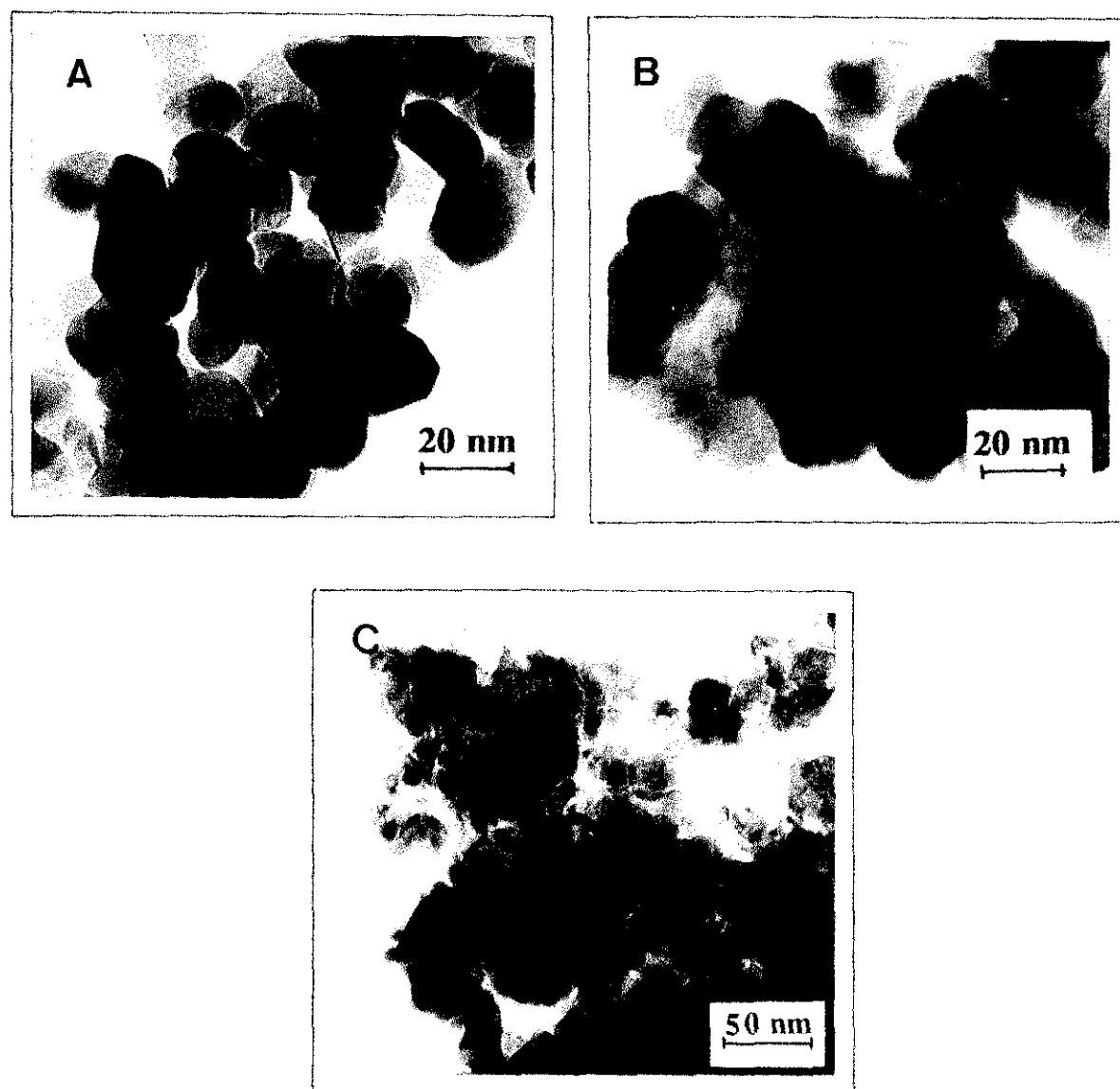


Fig.4.1.18.-Observaciones por MET de las muestras: a) 3Ti-10CeTZP  
b) 3Ce-10TiTZP y c) 5Ti-12CeTZP.

dentro de la escala nanométrica y que va desde 20 a 50 nm. De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$D = 6 / \rho S$$

siendo:

$D$ , tamaño de partícula medido por microscopía

$\rho$ , densidad teórica del polvo cerámico en estudio (6.08 g/cm<sup>3</sup>)

$S$ , superficie específica

se obtiene que la superficie específica  $S$ , del polvo calcinado varía de unos materiales a otros entre 20 y 50 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Dichos valores coinciden bastante bien con los valores calculados por el método BET, tal y como se muestra en la Tabla 4.6, que reúne las características más importantes de algunos de los polvos calcinados.

**TABLA 4.6**  
**CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS CALCINADOS**

COMPOSICIONES	Fases presentes	c/a	Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
10Ti-10CeTZP	T+M (trazas)	1.025	22
5Ti-10CeTZP	T+M (trazas)	1.019	25
3Ti-10CeTZP	T (trazas)	1.018	24
1Ti-12CeTZP	T	1.019	16
2Ti-12CeTZP	T	1.020	29
3Ti-12CeTZP	T	1.020	17

La figura 4.1.19 muestra la distribución del tamaño de las partículas obtenida mediante sedigraph. Todas ellas tienen un tamaño promedio menor de  $1\mu\text{m}$  y, en algunos casos, menor de  $0.5\mu\text{m}$ . La comparación de los datos anteriores con los valores obtenidos mediante microscopía de transmisión, nos lleva a la suposición de que, *la medida mediante sedigraph se corresponde con el tamaño de aglomerados, más que con el de las partículas discretas que integran los mismos.*

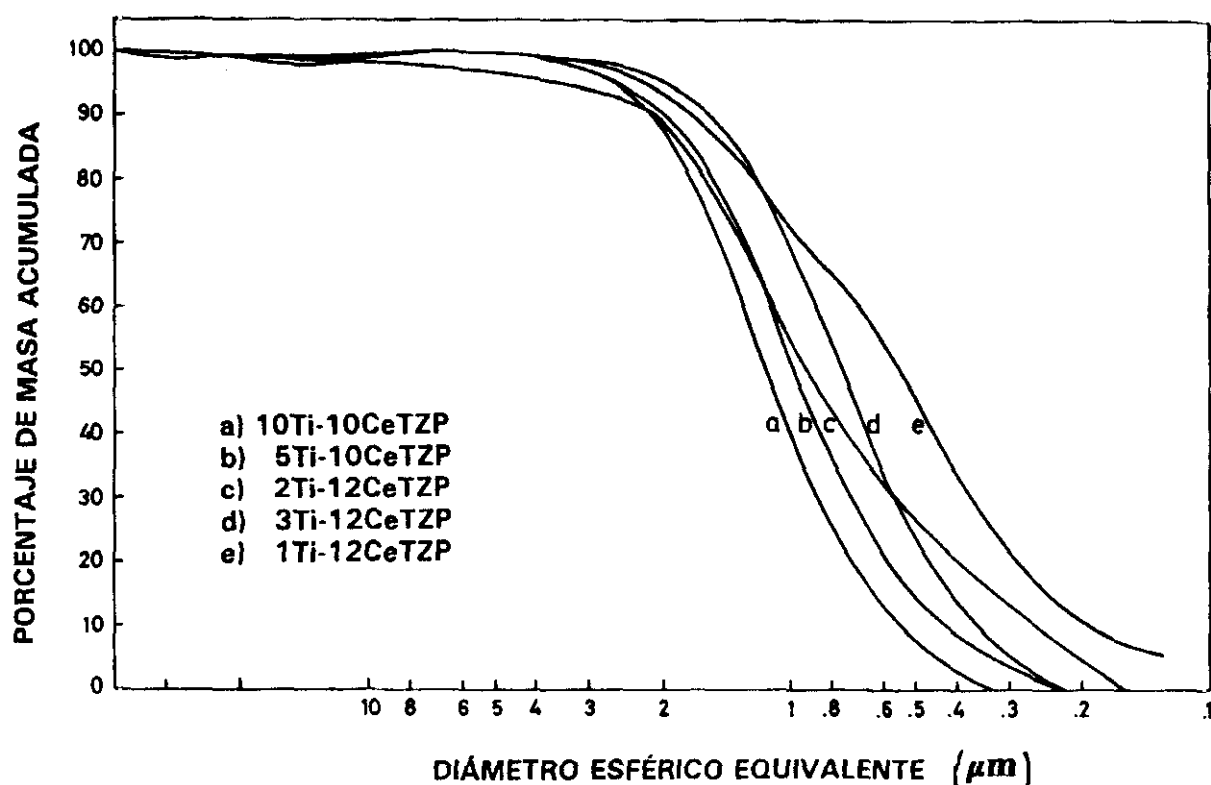


Fig.4.1.19.-Distribución de tamaño de partículas de los polvos calcinados.

Una comparación con el tamaño de los aglomerados observados mediante MEB nos confirma esta suposición, ver la figura 4.1.17. Además del tamaño y morfología de los aglomerados, también es importante su capacidad de compactación y distribución durante el proceso de prensado. Esto da idea de la distribución de poros en el compacto y, por tanto, de su comportamiento en la sinterización. Los polvos cerámicos, una vez molidos mediante un molino de atricción y granulados, fueron prensados isostáticamente a 200 MPa.

La distribución de tamaños de poros fué estudiada mediante porosimetría de mercurio. En la figura 4.1.20 se muestra la distribución de poros dentro de los compactos después del proceso de prensado isostático para algunas de las composiciones.

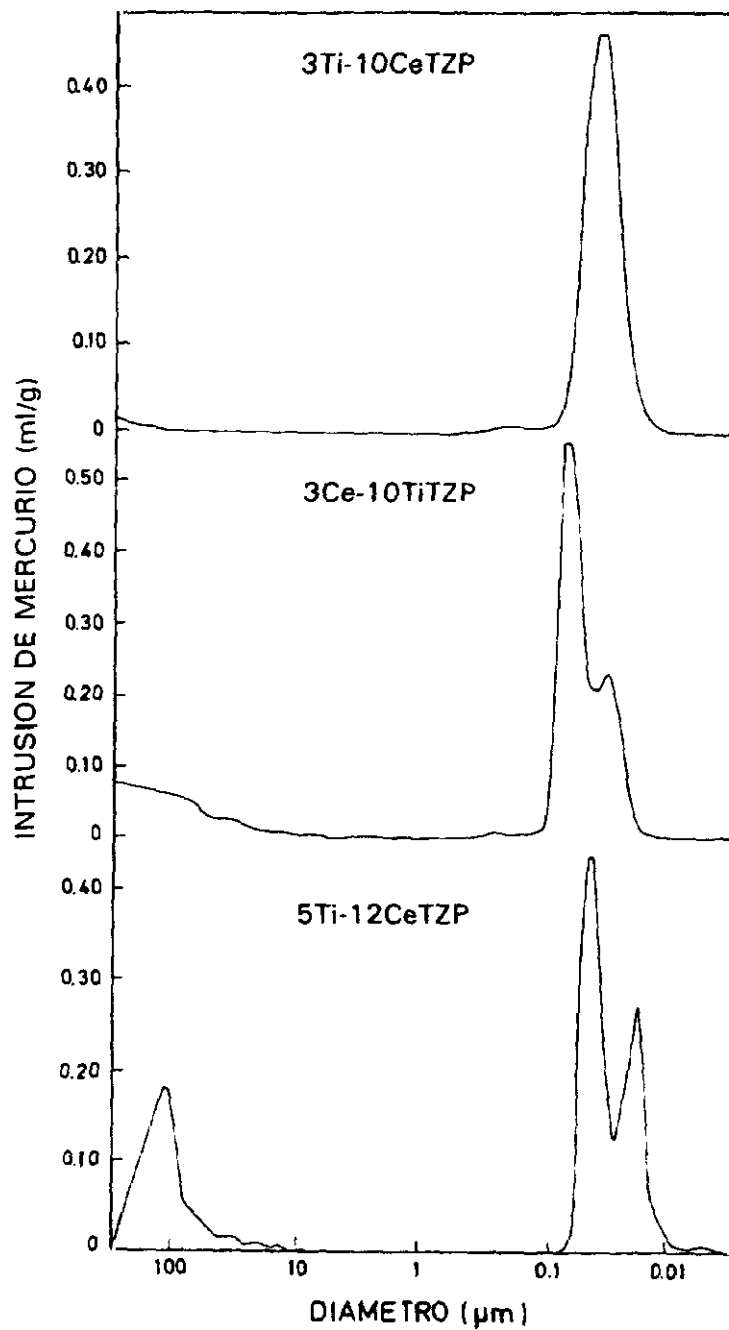


Fig.4.1.20.-Distribución de tamaño de poros de las muestras compactadas.

De acuerdo con la distribución anterior se pueden establecer tres intervalos perfectamente definidos:

- a) poros cuyo diámetro es menor de 3 nm, es decir, por debajo del límite de detección del porosímetro, y están localizados entre cristalitas.
- b) poros cuyo diámetro está comprendido entre 3 y 100 nm, y que son los que se encuentran situados dentro de los aglomerados.
- c) poros mayores de 100 nm que se sitúan entre los aglomerados.

Dichos tipos de poros están representados esquemáticamente en la figura 4.1.21.

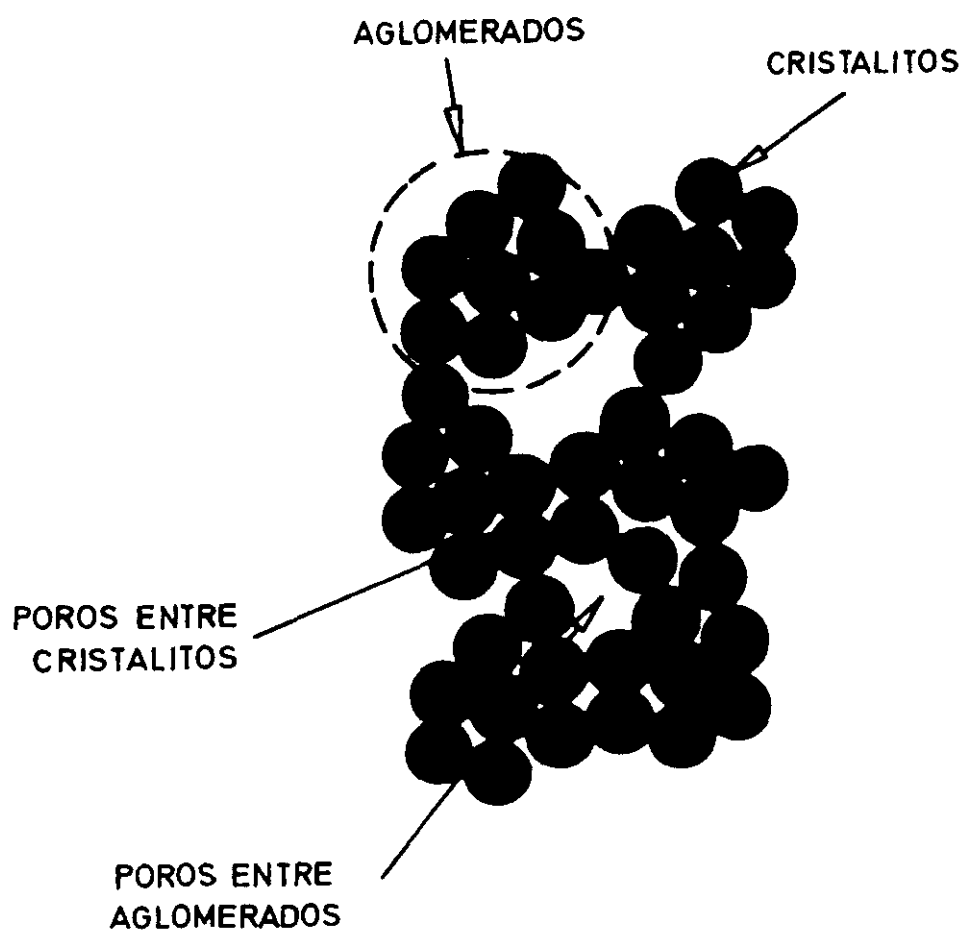


Fig.4.1.21.-Representación esquemática de los tipos de poros.

De acuerdo con experiencias previas, se conoce que cada tipo de poro se elimina a una temperatura determinada y que, cuanto más grandes sean estos, se necesitan temperaturas más altas o, en su defecto, tienen que usarse tiempos más largos. La curva de distribución de tamaños de poros puede ser utilizada para conocer cual será el comportamiento durante la sinterización de un material. En otras palabras, los polvos altamente aglomerados difícilmente densificarán bien ya que estos darán lugar a la existencia de grandes poros entre ellos, aunque el tamaño de partícula (cristalitos) sea muy pequeño. Es decir, *el volumen de los aglomerados determina el tamaño de los poros entre los aglomerados y, estos, el comportamiento durante el proceso de densificación*. Por lo tanto, la situación ideal será cuando el polvo cerámico esté totalmente desaglomerado o, si no lo está que, después del proceso de compactación, tenga exclusivamente poros de tamaño muy pequeños, para que los aglomerados sean muy blandos y fluyan perfectamente durante el prensado. De esta forma las partículas se acomodan entre ellas con un índice de coordinación muy alto o, lo que es lo mismo, con un índice de coordinación entre poros muy pequeño. Estas consideraciones se pueden entender mejor sobre la base termodinámica para la contracción de poros establecida por Kingery y colaboradores<sup>11</sup>.

La morfología de la superficie de un poro está determinada por el número de coordinación del poro y el ángulo diédrico. Dicho ángulo viene definido por:

$$\cos \varphi/2 = \alpha_{gb}/\alpha_s$$

siendo:

$\alpha_{gb}$  la energía de borde de grano por unidad de área y  $\alpha_s$  la energía de superficie de poro por unidad de área.

En la figura 4.1.22 se muestran las morfologías de dos poros con el mismo volumen, pero con diferentes números de coordinación. El ángulo diédrico es el mismo en ambos. Mirando desde dentro el número de coordinación más alto lo tienen superficies convexas, mientras que las de bajo número de coordinación tienen superficies cóncavas. En general para un ángulo diédrico determinado, existe un número de coordinación crítico  $R_c$ , que define la transición de las superficies convexas ( $R > R_c$ ) a las superficies cóncavas ( $R < R_c$ ).

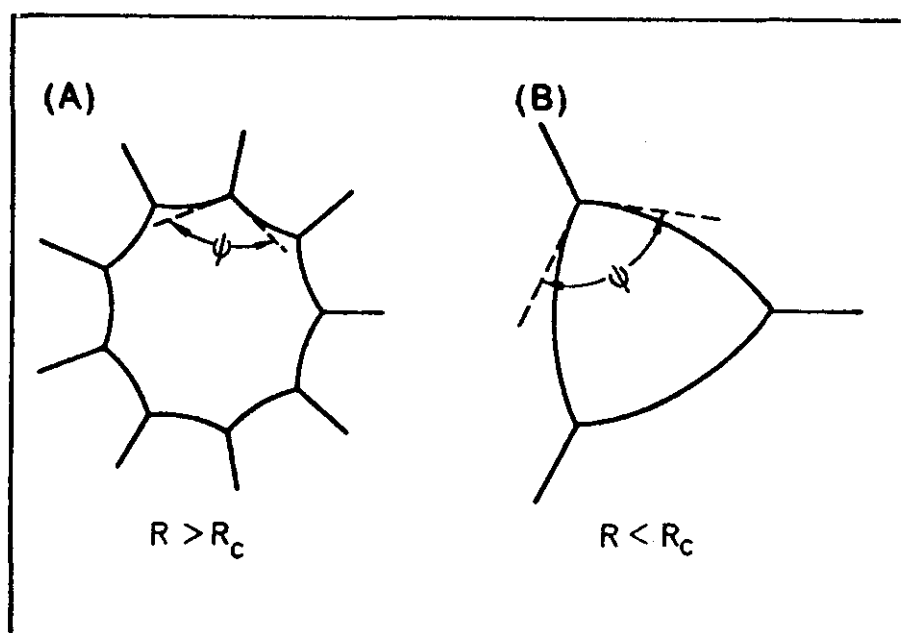


Fig.4.1.22.-Curvaturas de superficies para dos poros con el mismo volumen y ángulo diédrico.

Kingery y Francois<sup>11</sup> fueron los primeros en reconocer que sólo aquellos poros con  $R < R_c$  son capaces de desaparecer durante la sinterización. Sus argumentos se basan en que el poro para contraer necesita materia que difunda desde el borde de grano a la superficie del poro. Este proceso difusional está dirigido por la diferencia de potencial químico de materia en el borde y en la superficie del poro. Mientras que el signo de la diferencia de potencial químico depende de la superficie de curvatura del poro, los autores concluyen que el material difundirá hacia la superficie del poro solo cuando  $R < R_c$ . Cuando  $R > R_c$  el poro crecerá. Como hemos visto, el modelo de Kingery está basado en la diferencia de energía libre existente entre dos materiales en los lados opuestos de una frontera curvada y que esta diferencia de energía libre haga que dicha frontera tienda a moverse hacia su centro de curvatura. Consecuentemente, si la región entre un poro y los granos que le rodean es cóncava, vista desde el poro, dicha región se moverá hacia el poro y este contraerá. Contrariamente, si la región poro-borde de grano es convexa, el borde se alejará y el poro crecerá.

El análisis de Kingery y Francois<sup>11</sup> muestra que todos los poros inicialmente muestran algo de contracción pero que sólo aquellos con  $R < R_c$  tendrán un potencial termodinámico para desaparecer.



### b) Densificación.

A la vista de los resultados experimentales disponibles de la figura 4.1.20, sobre la distribución de tamaños de poros, se podrá predecir qué material densificará bien y cual no o a más alta temperatura. Así por ejemplo, se podría avanzar que los compactos de la composición que tiene 3 moles % de  $\text{TiO}_2$ , 3Ti-10CeTZP, que presenta una distribución monomodal de tamaños de poro, densificará mejor que los del material con 3 moles % de  $\text{CeO}_2$ , 3Ce-10TiTZP y estos, mejor que los compactos del material 5Ti-12CeTZP, que tienen distribuciones bimodales y un elevado porcentaje de poros mayores de 100 nm. Siempre que no intervengan otros factores como, por ejemplo, la formación de una fase líquida, que podría mejorar la densificación aunque fuese por otros mecanismos distintos a los de las reacciones en estado sólido.

La figura 4.1.23 muestra la sinterización de dichas composiciones mediante dilatometría así como sus microestructuras. Los resultados indican que los compactos del material 3Ti-10CeTZP comienzan a densificar a, aproximadamente, 800°C, mientras que los otros dos lo hacen a 1050°C y 1080°C respectivamente, es decir, casi 300°C más que el primero. La existencia de un solo tipo de poros muy pequeños en la primera de ellas, determina un excelente comportamiento a la sinterización lo que, por otra parte, confirma las consideraciones que se han hecho anteriormente. Junto a las gráficas de dilatometría se han puesto las microestructuras desarrolladas en cada una de ellas y, como se puede observar, también la microestructura de la primera es muy homogénea.

En el caso de la composición 3Ce-10TiTZP, se observa que la microestructura es bastante distinta ya que corresponde a un material que después de la sinterización no retiene la fase tetragonal a temperatura ambiente. En dicha figura se observa la transformación *tetragonal* → *monoclínica* que se produce a, aproximadamente, 300°C durante el proceso de enfriamiento.

De una manera más amplia, la figura 4.1.24 muestra el comportamiento a la sinterización de las demás composiciones ricas en  $\text{CeO}_2$ . Se puede decir que todas ellas densifican rápidamente en un intervalo de temperatura no mayor de 200°C, entre 1100°C y 1300°C, alcanzándose, con claridad, un punto final de densificación solamente en las composiciones 10Ti-10CeTZP, que es de 1390°C y en la 2Ti-12CeTZP, de 1490°C.

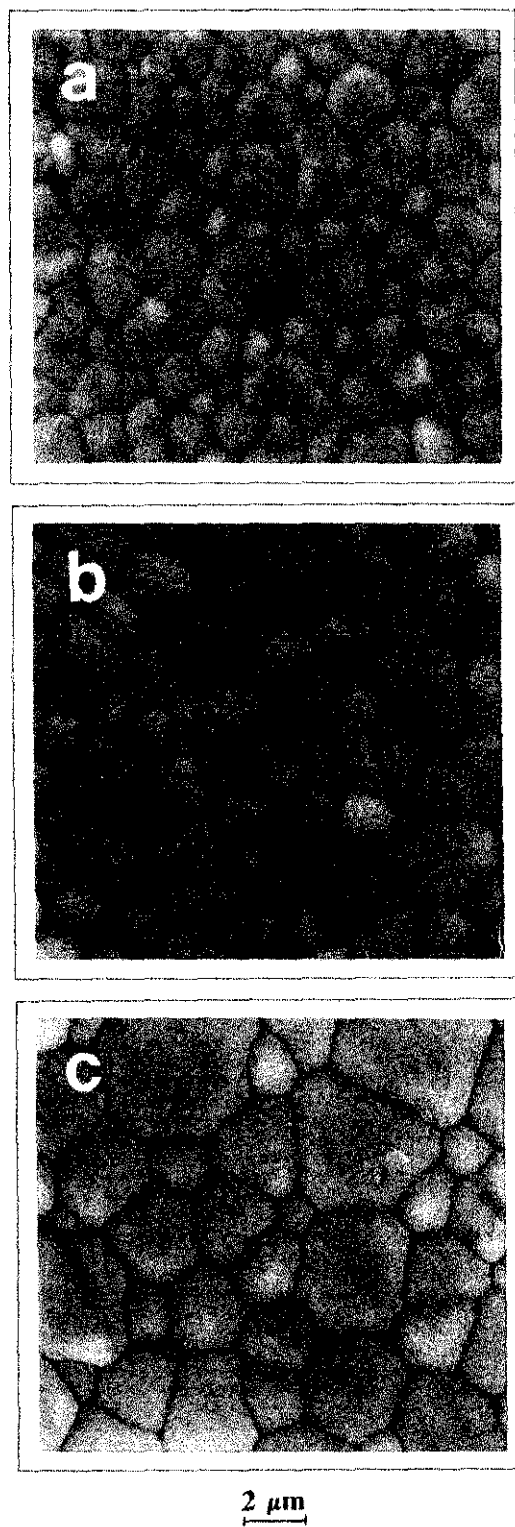
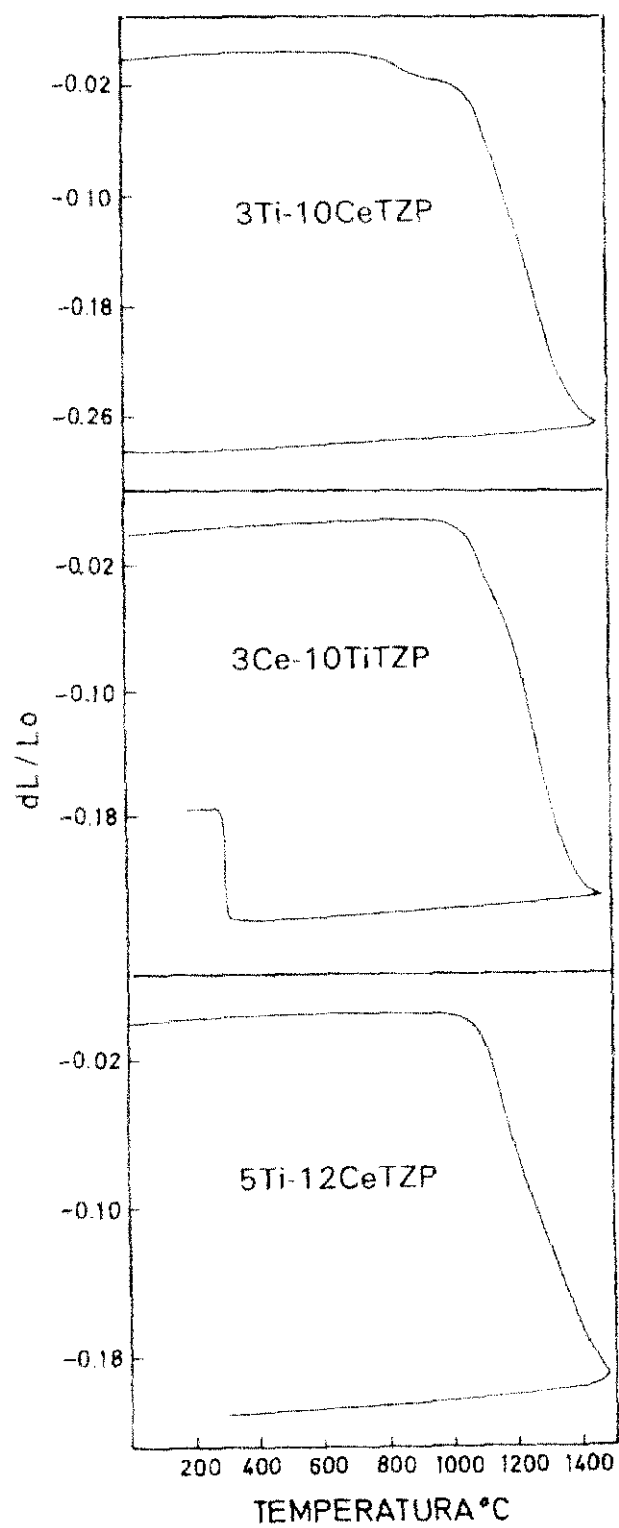


Fig.4.1.23.-Estudio dilatométrico y microestructuras de las muestras hasta 1500 °C

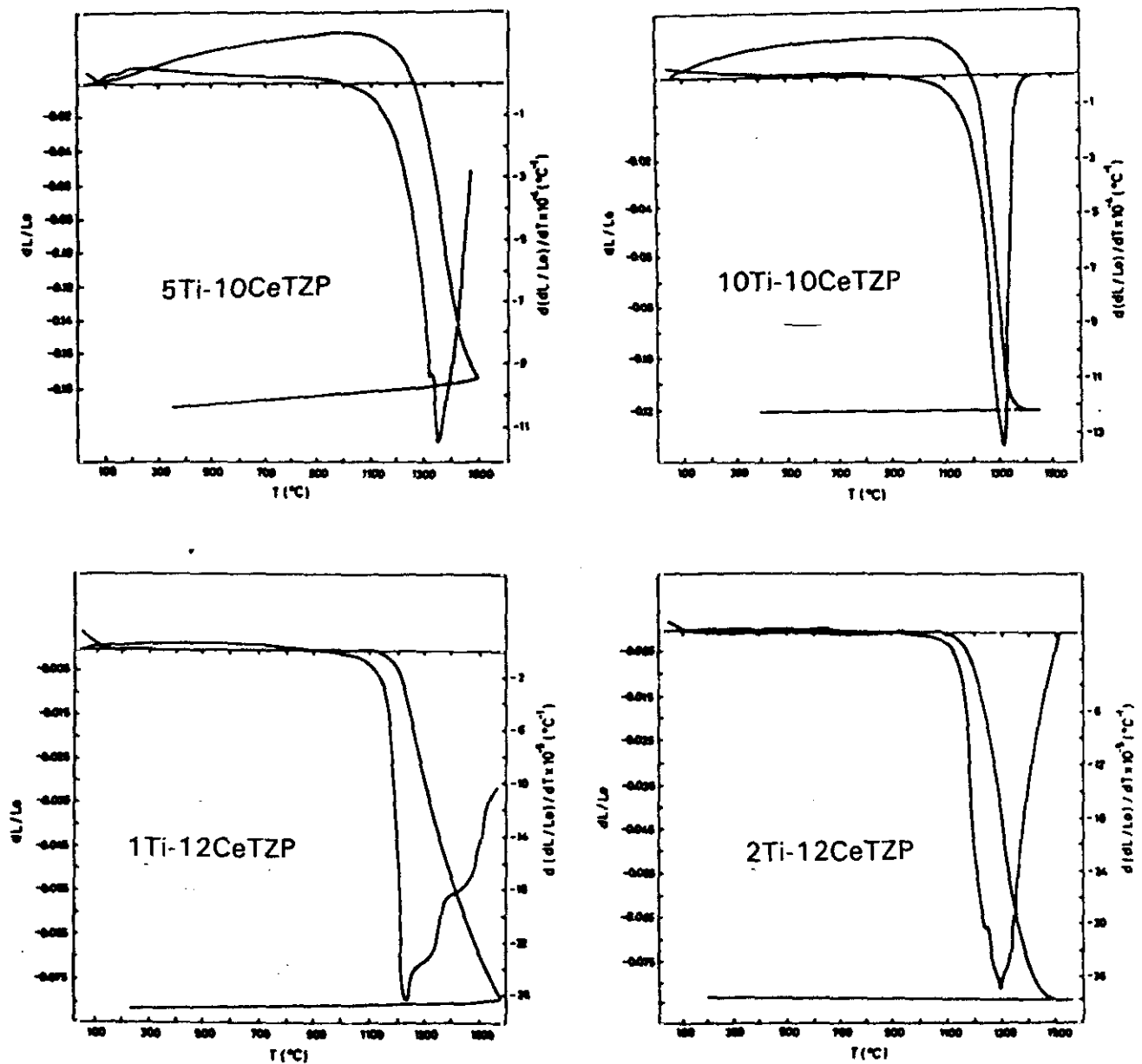


Fig.4.1.24-Constracción lineal y velocidad de constracción para diferentes composiciones.

Llama especialmente la atención el comportamiento a la sinterización de la composición 10Ti-10CeTZP que presenta una velocidad máxima de densificación a una temperatura tan baja como 1320 $^{\circ}\text{C}$ , alcanzándose 70 $^{\circ}\text{C}$  más allá el final de la densificación completa. La densidad del compacto a esa temperatura fué muy próxima a la teórica (>99.9%). Sin embargo, el hecho de que a 1320 $^{\circ}\text{C}$  presente un máximo en la velocidad de

densificación puede estar indicando que con experimentos isotermales a esa temperatura deberían alcanzarse también densidades muy próximas a la teórica para tiempos razonablemente largos.

La figura 4.1.25 muestra la evolución de la densidad de algunos de estos materiales en función de la temperatura para un tiempo de sinterización de 2 horas. El proceso de sinterización presenta dos etapas bien definidas: la primera hasta 1350-1400°C, en la que la densificación es muy rápida y la segunda, por encima de 1400°C, en donde la densidad de los materiales permanece prácticamente constante. Este comportamiento, que se corresponde fielmente con los experimentos de dilatometría, indica que, hasta 1350°-1400°C, se produce todo el proceso de eliminación controlada de los poros hasta alcanzar el nivel máximo de densificación en cada caso. Por encima de dicha temperatura, lo que predomina es el proceso de crecimiento de grano con eliminación, o no, de alguna porosidad residual existente en los bordes de grano o, en el caso más desfavorable, en el interior de los mismos.

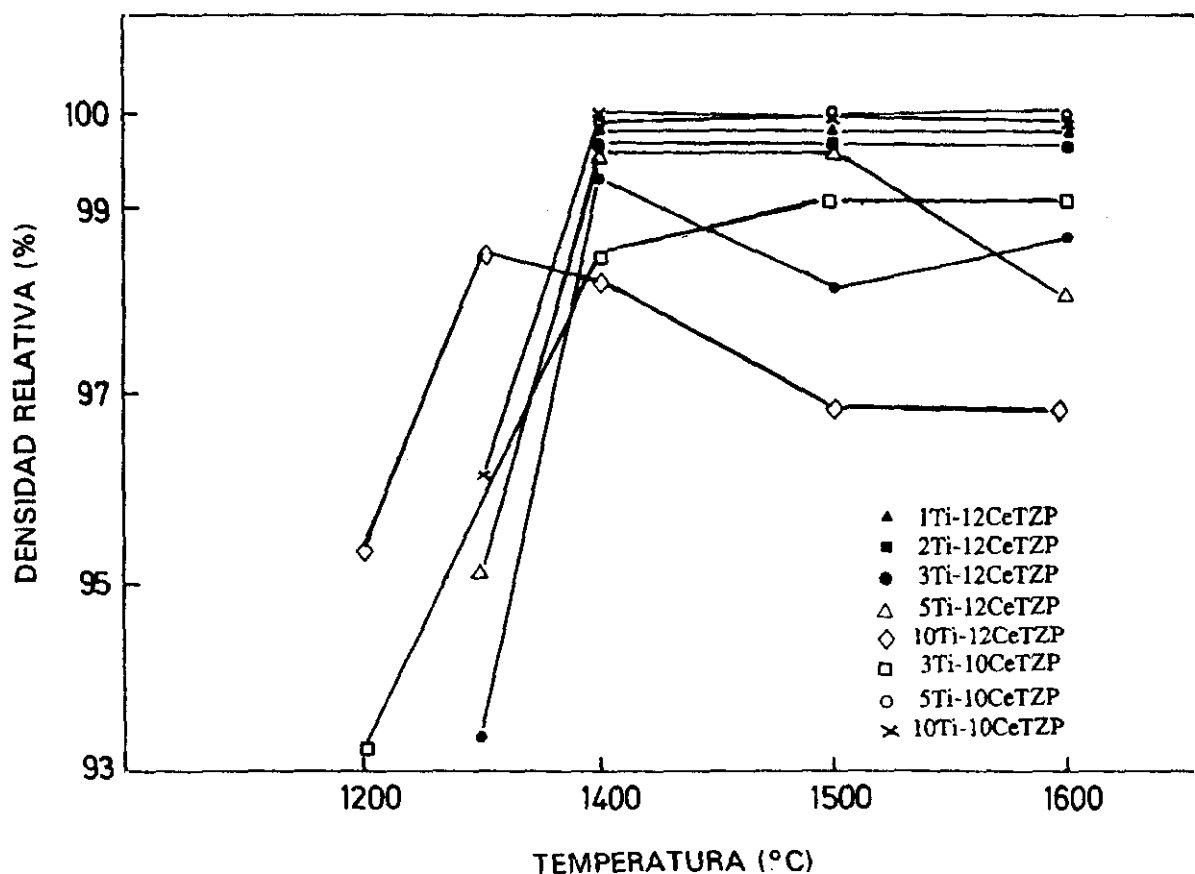


Fig.4.1.25.-Evolución de la densidad relativa con la temperatura.

El hecho de que el comportamiento a la sinterización de estos materiales no se corresponda con las características superficiales del polvo calcinado (Tabla 4.6), confirma nuevamente que la distribución de tamaños de poros en el compacto en verde define su comportamiento en la sinterización. Por tanto, la superficie específica del polvo cerámico no debe ser tomado como único parámetro, si bien es importante para predecir cual será su comportamiento en el calentamiento. La figura 4.1.26 muestra las microestructuras del

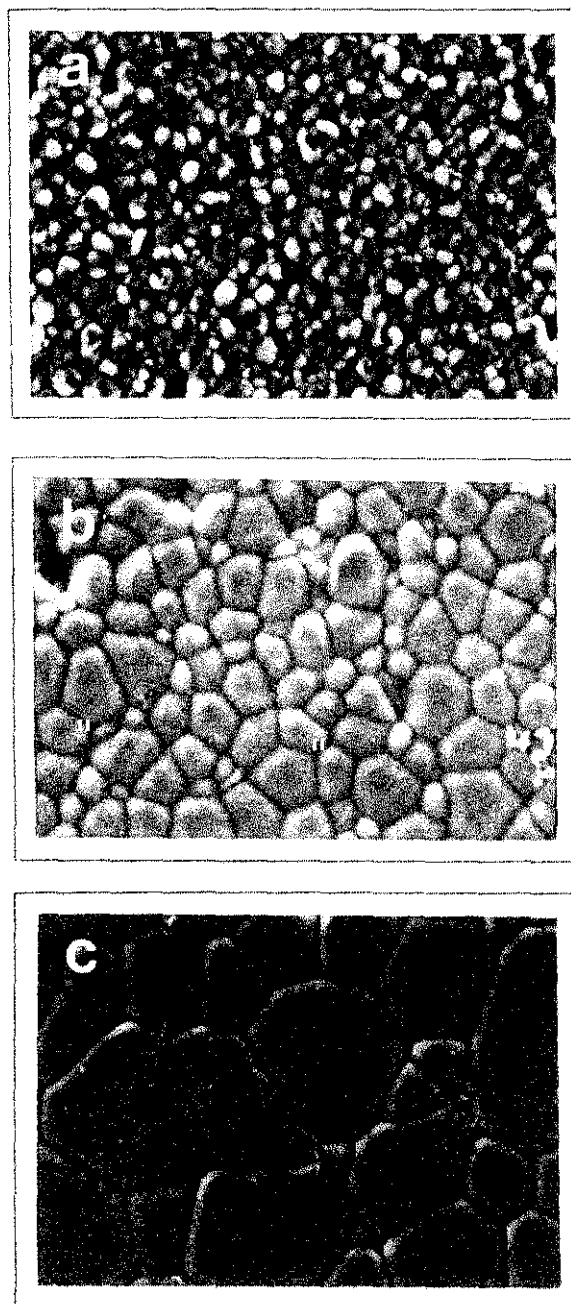


Fig.4.1.26.

Microestructuras de la muestra

5Ti-12CeTZP: a) 1300°C,

b) 1500°C y c) 1600°C.

5  $\mu\text{m}$

material 5Ti-12CeTZP en función de la temperatura. Según esto hay que pensar que otro factor, como es el de la formación de una pequeña cantidad de fase líquida observable en los puntos triples, ha podido influir en la buena densificación del material.

#### 4.1.6.2.-Composiciones ricas en $\text{TiO}_2$ .

##### *a) caracterización de los polvos.*

En composiciones ricas en  $\text{TiO}_2$ , Ce-15Ti-TZP, los polvos cerámicos, calcinados y molidos, presentan un estado de aglomeración bastante considerable con tamaños de partícula primaria  $< 100$  nm. En la figura 4.1.27 se presentan las microestructuras de las muestras 4Ce-15TiTZP y 6Ce-15TiTZP. Algunos de los aglomerados presentan esquinas puntiagudas

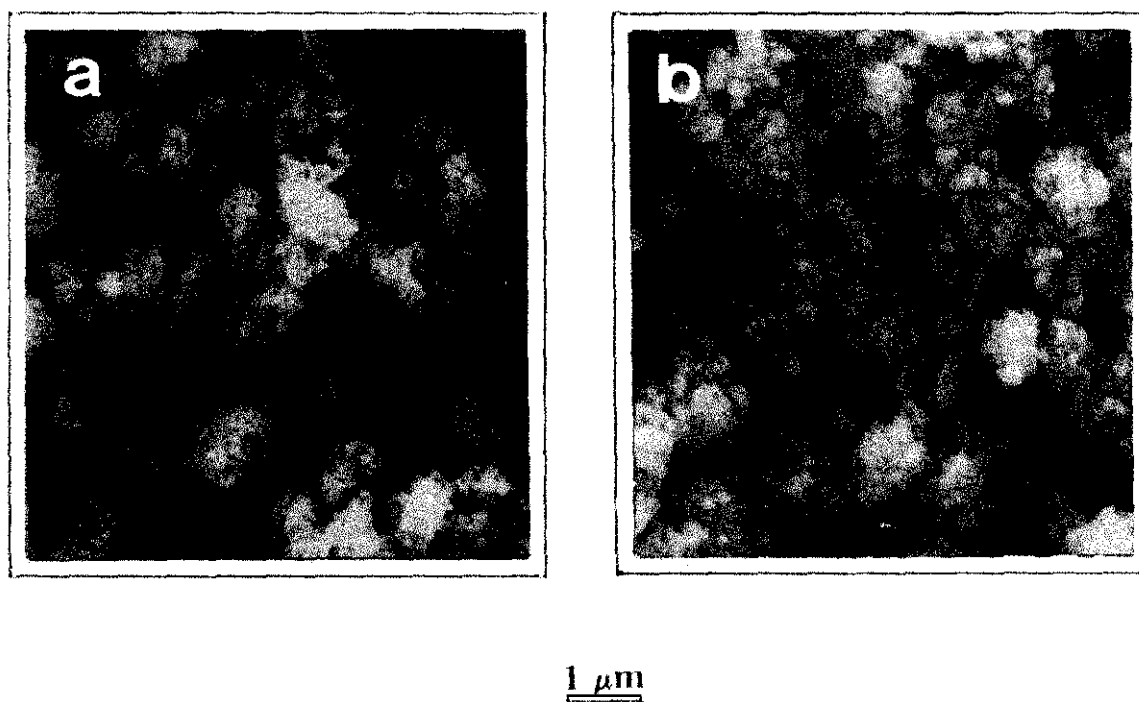


Fig.4.1.27.-Microestructuras por MEB de polvos calcinados y molidos de las muestras: a) 4Ce-15TiTZP y b) 6Ce-15TiTZP.

lo que indica que se trata de aglomerados duros que tendrán una baja capacidad de compactación en verde y una previsible distribución de tamaños de poros poco uniforme. Esto no es el caso de la composición 6Ce-15TiTZP formada, en su mayoría, por partículas muy pequeñas ( $< 50$  nm) entre las cuales existen aglomerados que parecen mecánicamente fuertes. La figura 4.1.28 muestra el estudio mediante MET de los polvos correspondientes

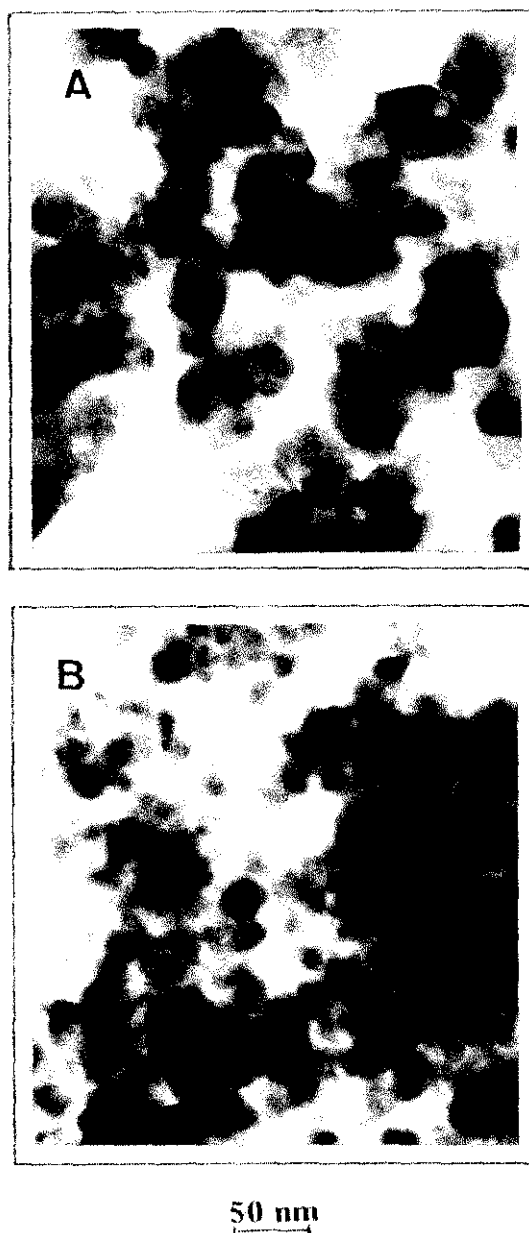


Fig.4.1.28.-Microestructuras por MET de polvos calcinados y molidos de las muestras: a) 4Ce-15TiTZP y b) 6Ce-15TiTZP.

a dichas composiciones. En ambos casos el tamaño de partículas, que es menor de 50 nm, está también de acuerdo con los resultados obtenidos por MEB. Después de prensados los polvos cerámicos en seco a 200MPa, las distribuciones de tamaños de poros en los compactos son las que muestra la figura 4.1.29. Únicamente la composición con 8 moles % de  $\text{CeO}_2$  8Ce-15TiTZP presenta una distribución cuasiunimodal de tamaños de poros por lo que sería

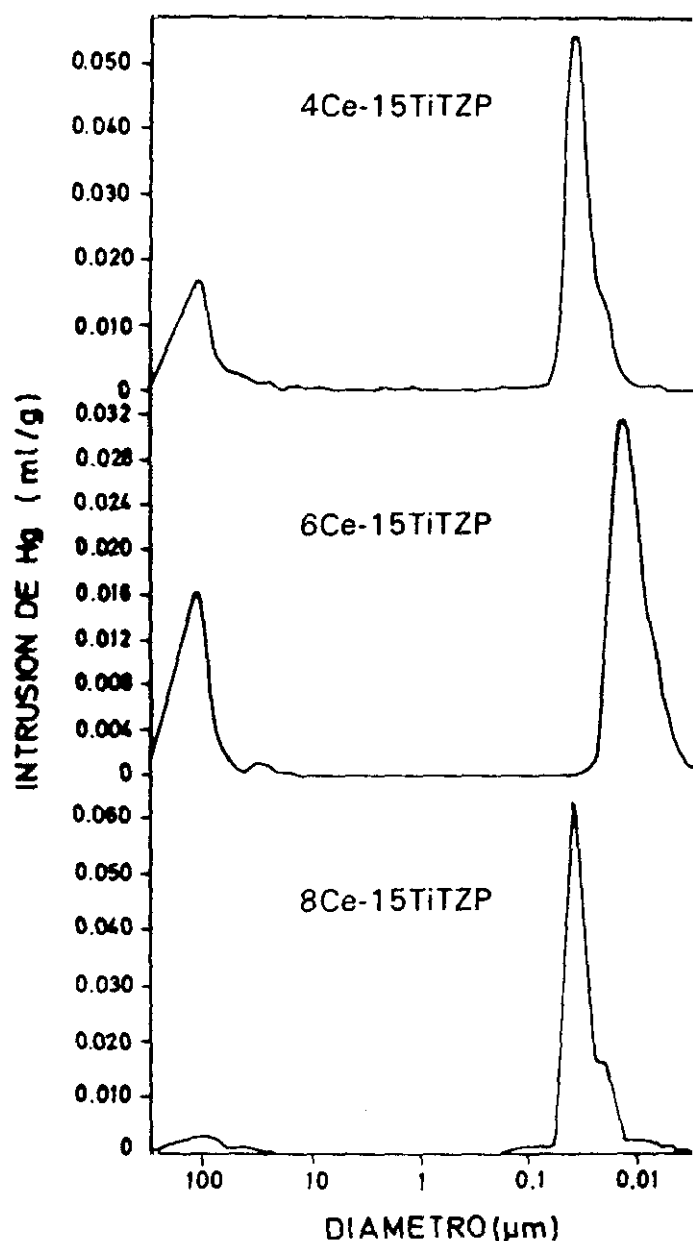


Fig.4.1.29.-Distribución de tamaños de poros de las muestras compactadas.



la que mejor sinterice pero a más alta temperatura. Es de notar que la composición 6Ce-15TiTZP posee un tamaño promedio de poro más pequeño (13.5 nm), que las otras composiciones que es de 32 nm para 8Ce-15TiTZP y de 43 nm para 4Ce-15TiTZP. Sin embargo, la presencia de poros mayores de  $1\text{ }\mu\text{m}$  en la misma harán difícil conseguir la densificación completa de los compactos.

### b) Densificación

La figura 4.1.30 presenta el estudio de densificación de los compactos de las muestras

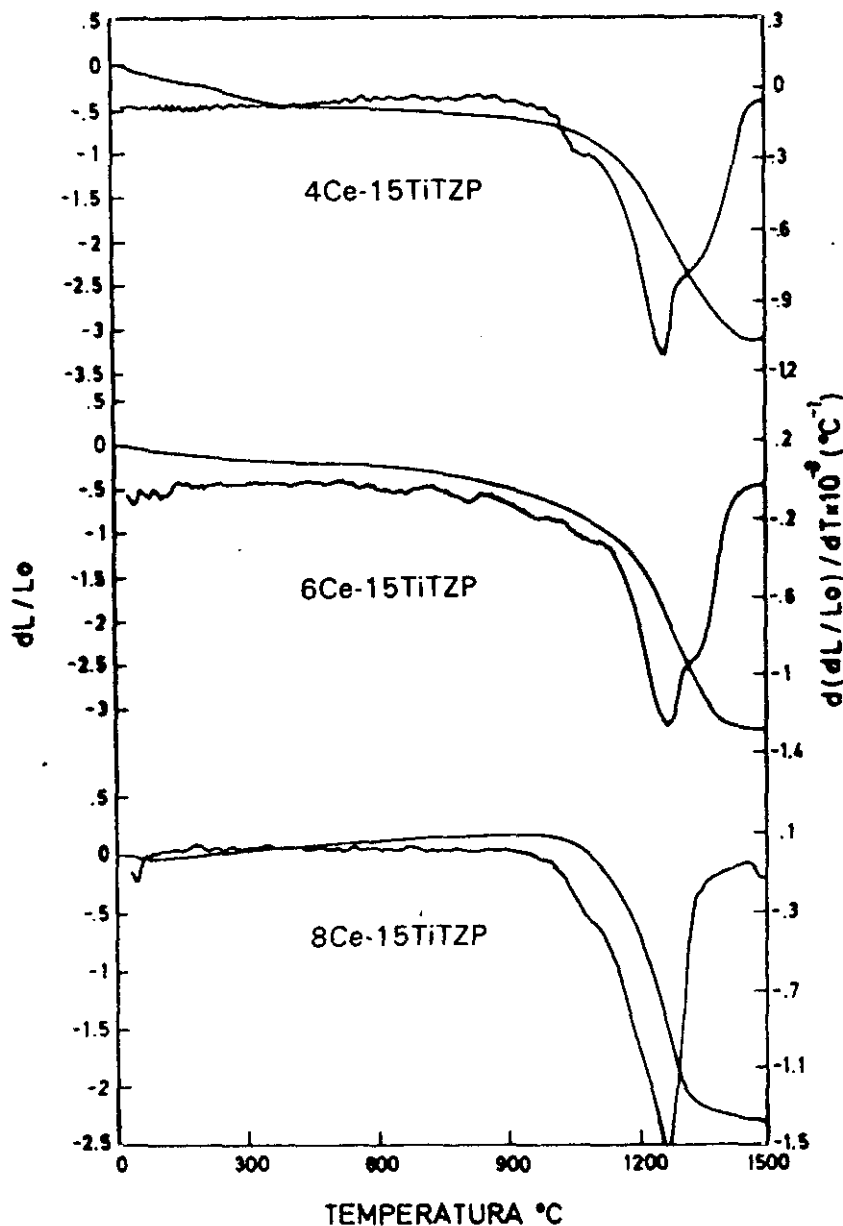


Fig.4.1.30.-Estudio de densificación de las muestras por dilatometría.

mediante dilatometría. De acuerdo con la distribución de tamaños de poros, aquellos compactos en verde que presentan un promedio de tamaño de poros más pequeño, que son los de la composición 6Ce-15TiTZP, empiezan a contraer a temperaturas más bajas que los otros dos. Comienzan a eliminar los poros más pequeños ( $\sim 14$  nm) a temperaturas tan bajas como  $300^{\circ}\text{C}$ , produciéndose simultáneamente la densificación de las partículas, alcanzando un máximo en la velocidad de contracción a tan solo  $1260^{\circ}\text{C}$ . Más allá de esta temperatura, la velocidad de densificación, aunque aún se produce contracción, es muy pequeña y viene determinada por la existencia de poros muy grandes ( $> 100$  nm) en los compactos en verde. Este es también el caso de la composición 4Ce-15TiTZP.

El comportamiento de la composición 8Ce-15TiTZP es algo diferente. En primer lugar, los compactos no empiezan a contraer hasta una temperatura tan alta como  $900^{\circ}\text{C}$  en la que los poros más pequeños ( $< 15$  nm) se elimina rápidamente. Nótese el hombro, como especie de un máximo, en la curva de velocidad de densificación. Los demás poros se eliminan alrededor de la temperatura de  $1400^{\circ}\text{C}$ , mientras que las anteriores composiciones la eliminación se hace en el intervalo entre  $\sim 1300$  y  $1400^{\circ}\text{C}$ . Después de alcanzar el máximo de la velocidad de densificación, a una temperatura algo más baja que en las otras dos composiciones,  $1240^{\circ}\text{C}$ , el proceso de sinterización sigue su curso normal hasta alcanzar el punto final que, como en las anteriores composiciones se consigue a  $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ . Las densidades alcanzadas al final de este proceso fue de 5.65, 5.60 y  $5.51\text{ g/cm}^3$ , para las composiciones 4Ce-15TiTZP, 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP respectivamente, y están de acuerdo con la descripción hecha anteriormente.

La microestructura desarrollada en cada una de las composiciones se muestra en la figura 4.1.31. Como era de esperar, es fácilmente observable la presencia de otras fases junto con la circonia tetragonal Ce,15Ti-TZP, como consecuencia de la interacción conjunta de los óxidos estabilizadores  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, de acuerdo con estos resultados y teniendo en cuenta aquellos materiales en los que sólo existe la solución sólida tetragonal de circonia Ce-Ti-TZP, la composición 4Ce-15TiTZP se sometió isotérmicamente a  $1260^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura de máxima velocidad de densificación, a varios tiempos de sinterización y a una misma velocidad tanto para el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento.

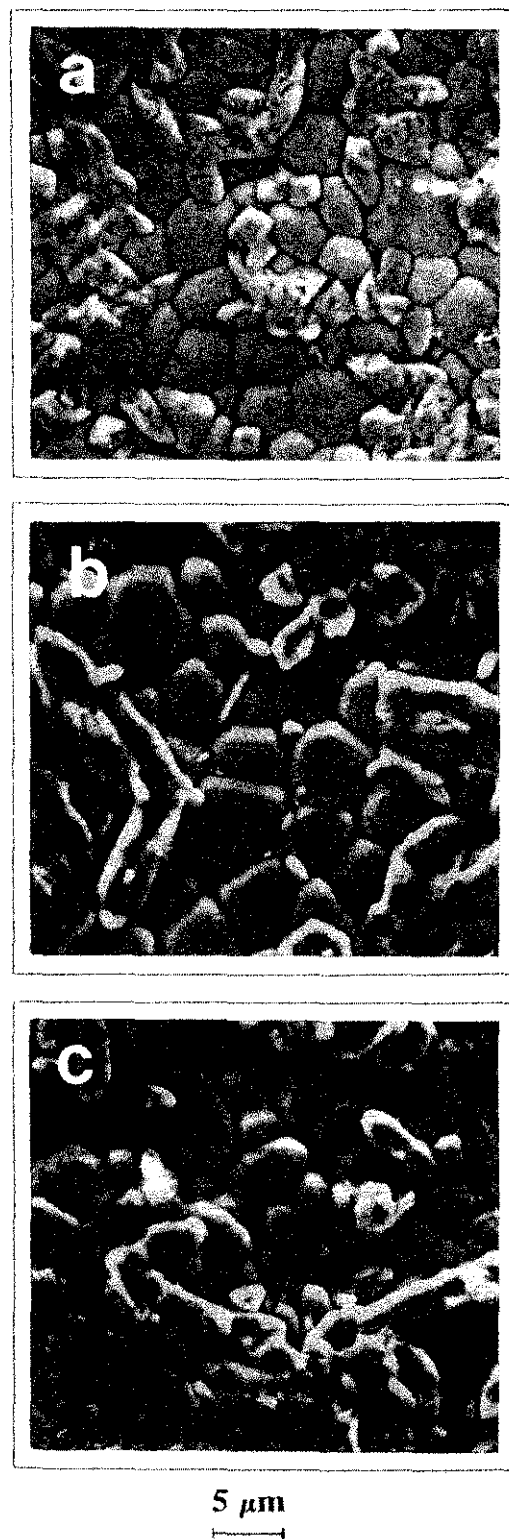


Fig.4.1.31.-Microestructuras de las muestras sinterizadas por dilatometría:

a) 4Ce-15TiTZP, b) 6Ce-15TiTZP y c) 8Ce-15TiTZP.

Los resultados de densidad obtenidos se muestran en la figura 4.1.32. Como se puede observar, se obtienen valores de densidad del orden del 98% de la teórica para tiempos relativamente cortos de sinterización.

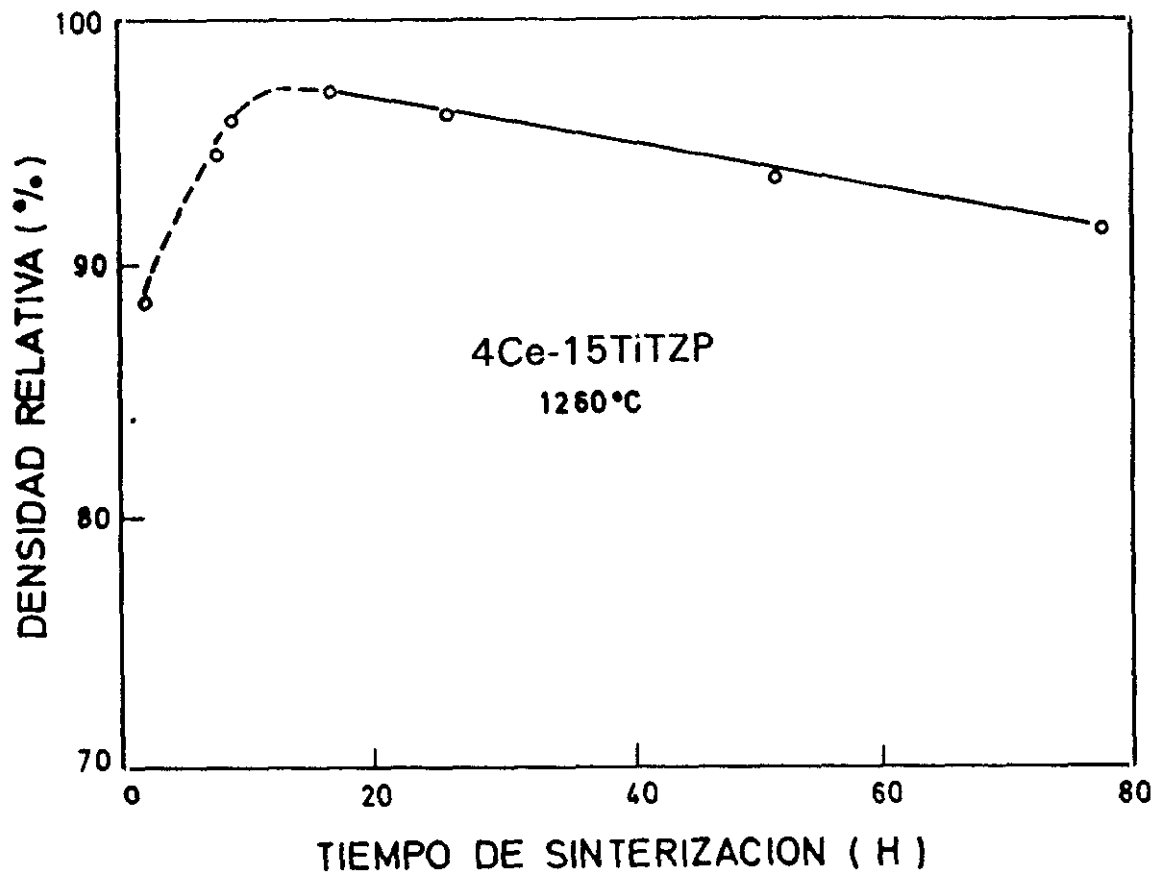


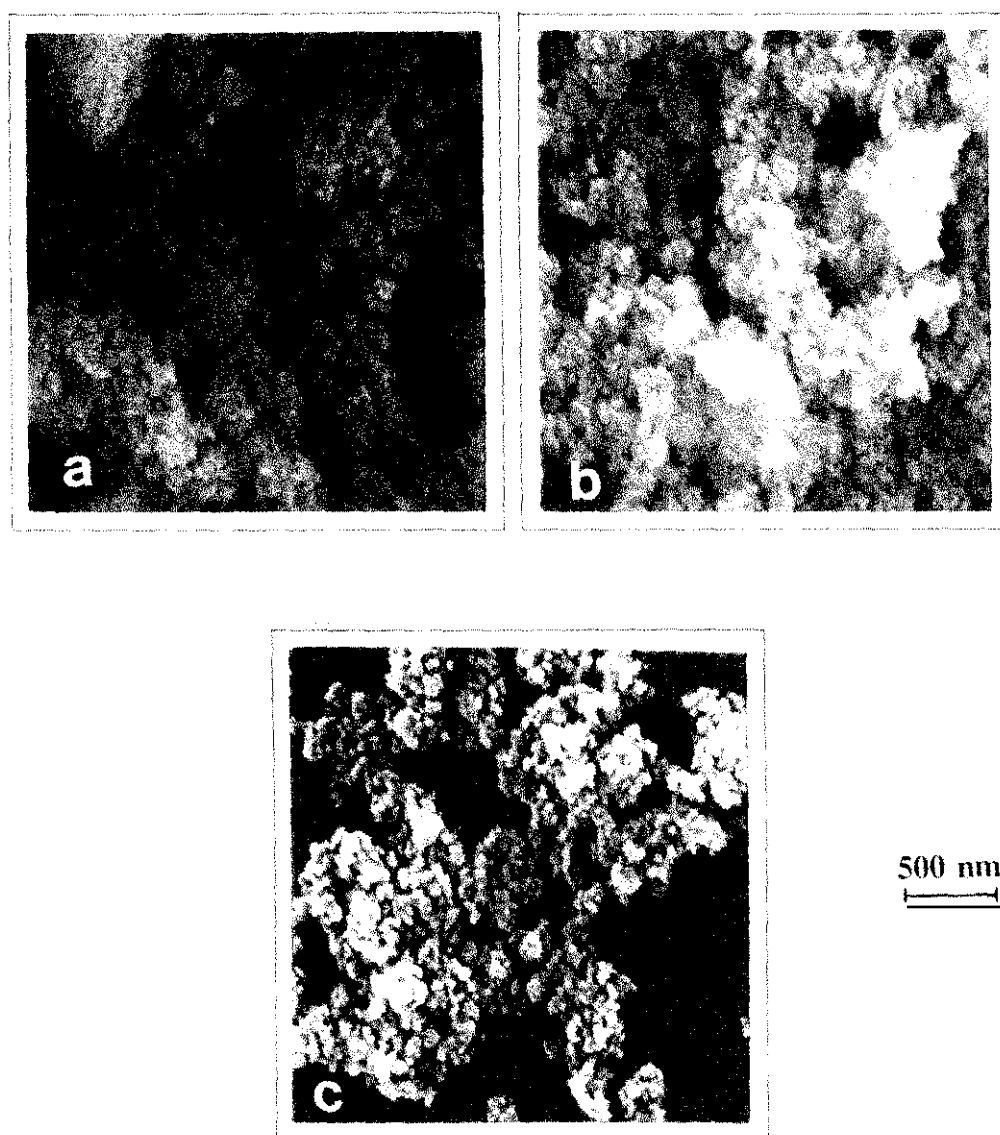
Fig.4.1.32.-Densificación isotérmica de la muestra 4Ce-15TiTZP en función del tiempo de sinterización.

#### 4.1.6.3.-Composiciones obtenidas por coprecipitación.

Con objeto de aumentar la homogeneidad de los polvos cerámicos, algunas de las composiciones estudiadas, que por la vía convencional retienen la estructura tetragonal de circonia a temperatura ambiente, han sido preparadas por el método no convencional de la coprecipitación de hidróxidos, tal como se hace mención en el apartado del procedimiento experimental.

*a) Caracterización de los polvos.*

Los polvos calcinados y molidos observados mediante MEB de las composiciones que son de nuestro interés como las 10CeTZP, 2Ti-10CeTZP y 3Ti-10CeTZP, entre otras, se muestran en la figura 4.1.33. Se puede observar como, en general, estos polvos están constituidos por partículas muy pequeñas ( $< 100$  nm) que, en principio, podrían ser consideradas que están formadas por otras todavía más pequeñas.



**Fig.4.1.33.-Observación mediante MEB de los polvos coprecipitados y calcinados:**  
a) 10CeTZP, b) 2Ti-10CeTZP y c) 3Ti-10CeTZP.

El estudio de algunos de estos polvos mediante microscopía electrónica de transmisión puso de manifiesto que, como muestra la figura 4.1.34, están formados por grupos de partículas (4-6 partículas / grupo) o cadenas, cuyo tamaño de partícula es de 20-25 nm, confirmando que los polvos están formados por aglomerados de tamaños entre 100 y 200 nm.

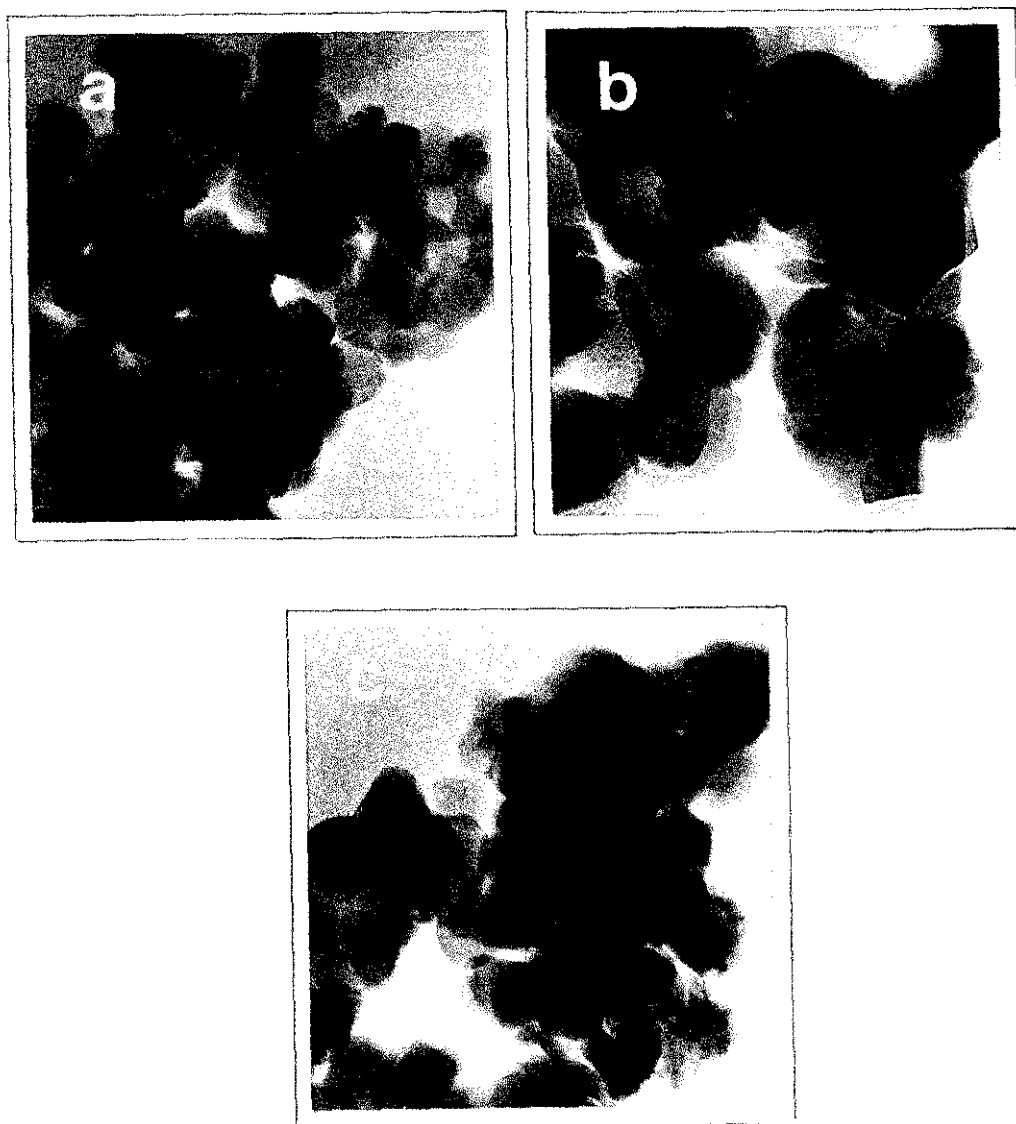


Fig.4.1.34.-Observación mediante MET de los polvos coprecipitados y calcinados  
a) 10CeTZP, b) 2Ti-12CeTZP y c) 3Ti-12CeTZP.

La Tabla 4.7 recoge los datos más importantes de algunos de estos polvos cerámicos.

**TABLA 4.7**  
**CARACTERISTICAS DE LOS POLVOS COPRECIPITADOS**

MUESTRA	Fases presentes	c/a	Superficie específica
10CeTZP	M+T	-	19.8
2Ti-10CeTZP	M+T↑	1.0182	21.2
3Ti-10CeTZP	M+T↑	1.0171	26.1

La figura 4.1.35 muestra las micrografías, mediante MEB, de la fractura en verde para las composiciones 10Ce-TZP, 2Ti-10CeTZP y 3Ti-10CeTZP. Como se puede ver, la

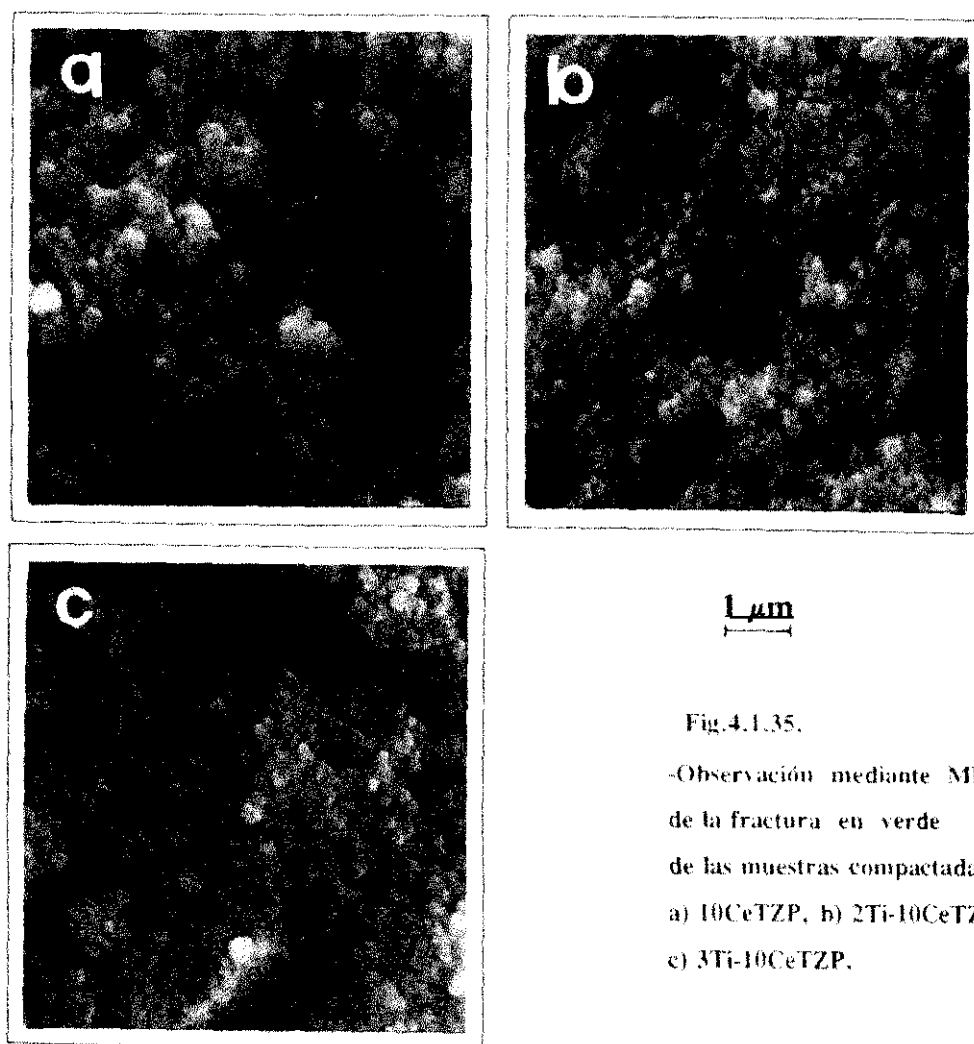


Fig.4.1.35.

-Observación mediante MEB  
de la fractura en verde  
de las muestras compactadas:  
a) 10CeTZP, b) 2Ti-10CeTZP y  
c) 3Ti-10CeTZP.

distribución de los aglomerados es muy uniforme. En principio parece que no se presentan zonas en las que se haya producido mayor densificación que en otras, ( $\sim 44\%$  de la teórica) siendo uniforme en todo el compacto. Por lo tanto, es de esperar que la distribución de tamaños de poros sea también uniforme o, lo que es lo mismo, sea unimodal. La figura 4.1.36 muestra la distribución de poros en los compactos en verde y, como razonábamos

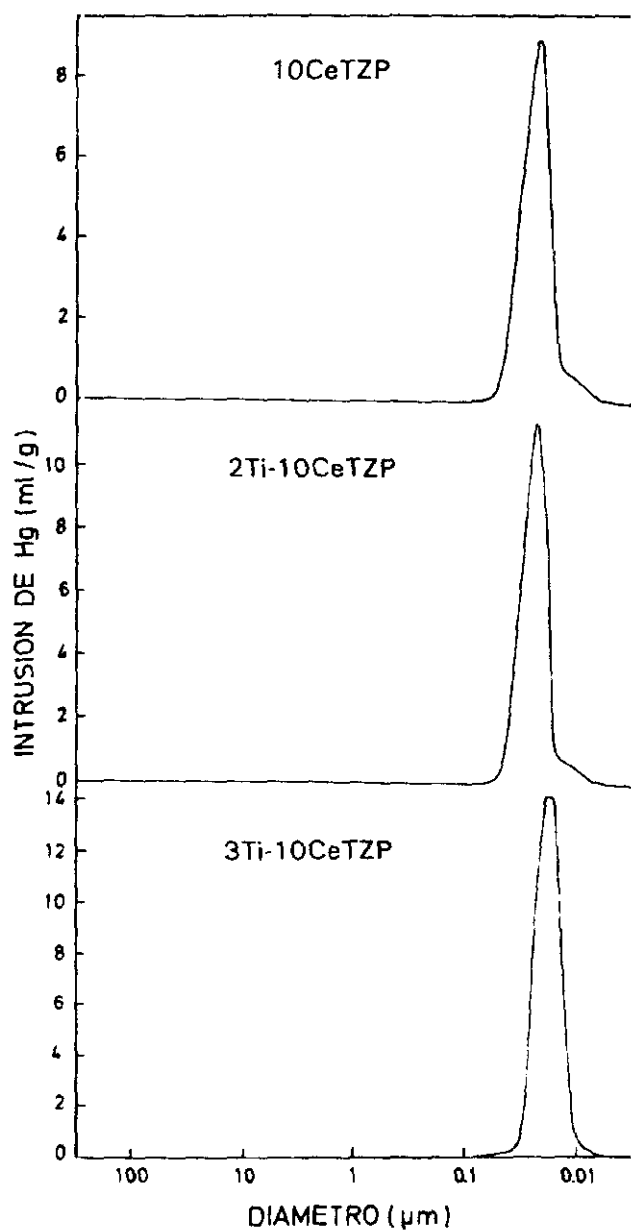


Fig.4.1.36.-Distribución del tamaño de poros de los compactos en verde.



anteriormente, es cuasiunimodal en todos ellos con un tamaño promedio de poro de 25, 23 y 17 nm para las respectivas composiciones 10CeTZP, 2Ti-10CeTZP y 3Ti-10CeTZP.

### ***b) Densificación.***

De acuerdo con estos datos experimentales, y teniendo en cuenta que, si las consideraciones que hicimos para los compactos en verde obtenidos por el método convencional de mezcla de óxidos se cumplen, el comienzo del proceso de sinterización tendrá lugar a una temperatura más baja en aquellos compactos con poros más pequeños, es decir, los pertenecientes a la composición 3Ti-10CeTZP. Así, mientras esta comienza a sinterizar a una temperatura de, aproximadamente, 750°C, las otras dos composiciones no lo hacen hasta, al menos, la temperatura de 950°C.

Si bien en todas las composiciones se consigue un máximo en la velocidad de densificación para una temperatura tan baja como 1100°-1200°C, solamente en la composición 3Ti-10CeTZP se alcanza un punto final claro en la densificación para una temperatura del orden de 1450°C, tal y como se observa en la figura 4.1.37. En las otras dos composiciones el punto final debe estar por encima de 1500°C, sobre todo en la composición 10CeTZP.

Junto con los experimentos de dilatometría se representan las microestructuras que se han desarrollado a dicha temperatura final de 1500°C, comprobándose como la composición 3Ti-10CeTZP es la que presentan una mayor uniformidad en cuanto a tamaños de grano y su distribución.

Se ha de poner de manifiesto que después de la sinterización por dilatometría, en donde se puede considerar un tiempo cero de sinterización a la temperatura máxima, la densidad de la muestra 3Ti-10CeTZP fue, aproximadamente, del 99 % con respecto de la teórica.

A la vista de los experimentos dilatométricos parece que sería posible obtener materiales bien densificados a temperaturas tan bajas como 1250°C, que representa entre 150-200°C menos que en el caso de las muestras obtenidas a partir de óxidos, para tiempos razonablemente cortos y, así, optimizar los dos parámetros fundamentales que intervienen en el proceso de sinterización como son *tiempo y temperatura*.

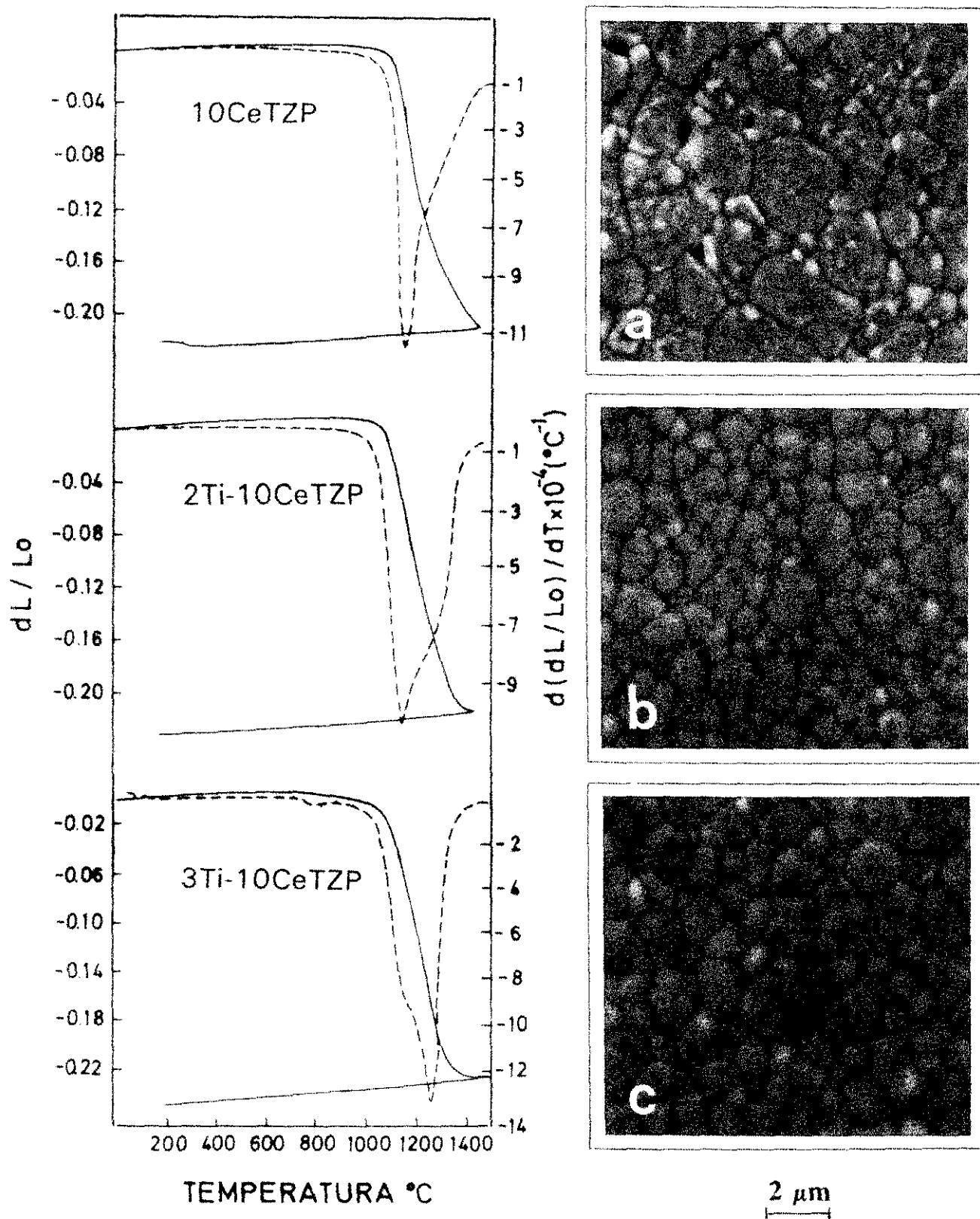


Fig.4.1.37.-Densificación por dilatometría y microestructuras de las muestras.

#### 4.1.7.-DEGRADACIÓN DE LA CIRCONIA TETRAGONAL CeTi-TZP: ESTUDIOS MEDIANTE XPS.

En el caso particular de la circonia tetragonal dopada con  $Y_2O_3$ , Y-TZP, debido a sus relevantes propiedades mecánicas, ha sido muy estudiada en los últimos 10 años, quedando bien establecido que, tanto su resistencia mecánica como su tenacidad, están fuertemente relacionadas con la transformabilidad de los granos, desde la estructura tetragonal a la monoclinica.<sup>12,13</sup> Como ya se dijo previamente, una consecuencia necesaria de esta transformabilidad es que el material es metastable a temperatura ambiente. Después de un tratamiento de envejecimiento en el rango de temperatura comprendido entre 150-250°C, el material se degrada y esta degradación es mucho más rápida en una atmósfera húmeda que en el aire.<sup>14-18</sup>

La degradación va acompañada de la transformación  $t \rightarrow m$  de los granos, formando sobre ellos una delgada película, de zona transformada, cuyo espesor va aumentando con el tiempo, es decir, el material no se pasiva. Se ha sugerido que, como consecuencia de la transformación, se producen tensiones en los bordes de grano adyacentes, dando lugar a un agrietamiento del material que favorece el avance del ataque por la humedad.<sup>19-20</sup>

Algunos aspectos del fenómeno de la degradación de materiales cerámicos basados en circonia tetragonal han sido estudiados experimentalmente y se ha analizado la influencia de los parámetros microestructurales. En un sentido amplio se puede decir que *el proceso de degradación se favorece cuanto mayor es el tamaño de grano y más pequeño es el contenido de óxido estabilizador*. Sin embargo, precisamente un tamaño grande de grano es muy ventajoso para conseguir una alta tenacidad en estos materiales. Por tanto, existe un contrasentido en los requerimientos para la estabilidad y la tenacidad de los mismos. También influyen la homogeneidad química, así como la presencia de segundas fases.<sup>21-23</sup> Estas últimas pueden impedir la reacción autocatalítica, es decir, el primer grano que se transforma produce tensiones sobre el grano más próximo en el que se provoca también la transformación y así sucesivamente.

Realmente, todos los efectos microestructurales conducen a cambios en la situación de tensiones que, en la región circundante del núcleo, puede provocar la transformación *tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica* de la circonia.<sup>24-26</sup> Cuando estas tensiones se incorporan en el balance de energía libre entre las fases tetragonal y monoclinica, la diferencia de dicha

energía libre entre ambas fases se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta F = -\Delta F_{\text{quim}} - (\sigma_{ij} + 1/2 \sigma_{ij}^T) \epsilon_{ij}^T + \Delta F_{\text{mac}} + \Delta F_{\text{sup}}$$

siendo:

$\Delta F_{\text{qui}}$ , diferencia de energía libre química

$\sigma_{ij}$ , tensiones residuales después de la sinterización

$\sigma_{ij}^T$ , tensiones de transformación

$\epsilon_{ij}^T$ , tensor relacionado con el cambio de volumen  
y forma de la celdilla elemental

$\Delta F_{\text{mac}}$ , contribución de regiones macladas

$\Delta F_{\text{sup}}$ , diferencia en energías superficiales

De acuerdo con esta ecuación, cualquier cambio microestructural conduce a cambios en la diferencia de energía libre entre las fases tetragonal y monoclinica.

A pesar de que se conoce bastante bien la influencia de la microestructura sobre la estabilidad o la transformabilidad de la circonia tetragonal sobre la base de la transformación martensítica, sin embargo, el papel desempeñado por el agua en el fenómeno de la degradación no está demasiado claro. En los últimos años han aparecido algunas hipótesis que tratan de explicar dicho fenómeno<sup>27-29</sup>.

En esta parte de la memoria se aborda el estudio de este fenómeno de degradación en circonia tetragonal dopada con  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Materiales sinterizados, cuyos parámetros microestructurales son conocidos, se sometieron a envejecimiento en aire a  $400^\circ\text{C}$  y/o hidrotermalmente a  $180^\circ\text{C}$  durante largos periodos de tiempo. La cantidad de fase monoclinica formada después de los tratamientos fué calculada mediante DRX a partir de las intensidades relativas de los picos de la fase monoclinica  $(111)_m + (11-1)_m$  y los de tetragonal más monoclinica  $(111)_t + (111)_m + (11-1)_m$ .

El posible mecanismo de degradación, así como la eventual segregación de los óxidos estabilizadores han sido estudiados mediante la técnica XPS sobre la superficie de las muestras después de envejecidas. La metodología seguida, aunque ya se comentó en la parte experimental, se vuelve a recordar en este apartado tan específico. El análisis de las

superficies de las muestras envejecidas fué llevado a cabo mediante espectrometría de fotoelectrones de rayos-X. Los espectros se obtuvieron usando un espectrómetro de electrones *modelo LS10 electron spectrometer, Leybold Hereaus*, con analizador semiesférico y fuente de rayos-X con ánodo de Mg. Las muestras fueron montadas sobre un cilindro *standard* que se coloca en una precámara, en la que se hace un vacío de, aproximadamente,  $10^{-5}$  torr ( $1 \text{ torr} = 133.3 \text{ N.m}^{-2}$ ), y posteriormente se translada a la cámara de análisis en la que se mantiene un vacío de  $4 \times 10^{-9}$  torr durante la toma de datos. La adquisición de datos se hizo por pasos de energía constante de 20 eV y 50 eV para los niveles Ce 3d. En estas condiciones se consigue una resolución aceptable dentro de un tiempo de toma de datos razonable. Cada región espectral era un promedio de varios registros realizados con una buena relación señal/ruido. Si bien se observaron fenómenos de carga superficial en todas las muestras, sin embargo se consiguen buenos valores de energías de enlace (BE), tomando como referencia la línea espectral C 1s a 284.6 eV o la del Zr 3d<sub>5/2</sub> a 182.2 eV cuando aquella estaba ausente. Los resultados han sido obtenidos, tanto en materiales de circonia tetragonal rica en CeO<sub>2</sub>, es decir, Zr<sub>12</sub>Ce y/o Zr<sub>10</sub>Ce conteniendo de 1 a 10 moles % de TiO<sub>2</sub> como en materiales de circonia tetragonal ricos en TiO<sub>2</sub>, Zr<sub>15</sub>Ti conteniendo de 4 a 8 moles % de CeO<sub>2</sub>.

#### 4.1.7.1.-Circonia tetragonal Ti,Ce-TZP rica en CeO<sub>2</sub>

Dado que, de acuerdo con el diagrama de fases en equilibrio, adiciones de TiO<sub>2</sub> a materiales cerámicos de circonia tetragonal conteniendo 10 y 12 moles % CeO<sub>2</sub> podrían provocar un aumento de la temperatura de transformación *tetragonal* → *monoclínica*, muestras sinterizadas de estos materiales fueron sometidas a tratamientos de larga duración tanto en aire como en agua y estudiadas posteriormente mediante DRX. En la figura 4.1.38 se representan los difractogramas de rayos-X de la muestra 3Ti-10CeTZP sinterizada a 1500°C/2h y sometida posteriormente a un tratamiento térmico de 180°C en aire durante un tiempo de 300 h. Aparentemente no se produce transformación de la fase tetragonal a monoclínica, por lo que se ha de pensar que la presencia del TiO<sub>2</sub> no afecta la estabilidad de dicha fase a baja temperatura.

Se midieron los parámetros de red de la solución sólida tetragonal después del

tratamiento y la tetragonalidad fue de  $c/a = 1.0204$  antes del tratamiento y de  $c/a = 1.0199$  después del mismo. Este comportamiento es representativo de las muestras Ce,Ti-TZP ricas en  $\text{CeO}_2$  que retienen estructura tetragonal a temperatura ambiente.

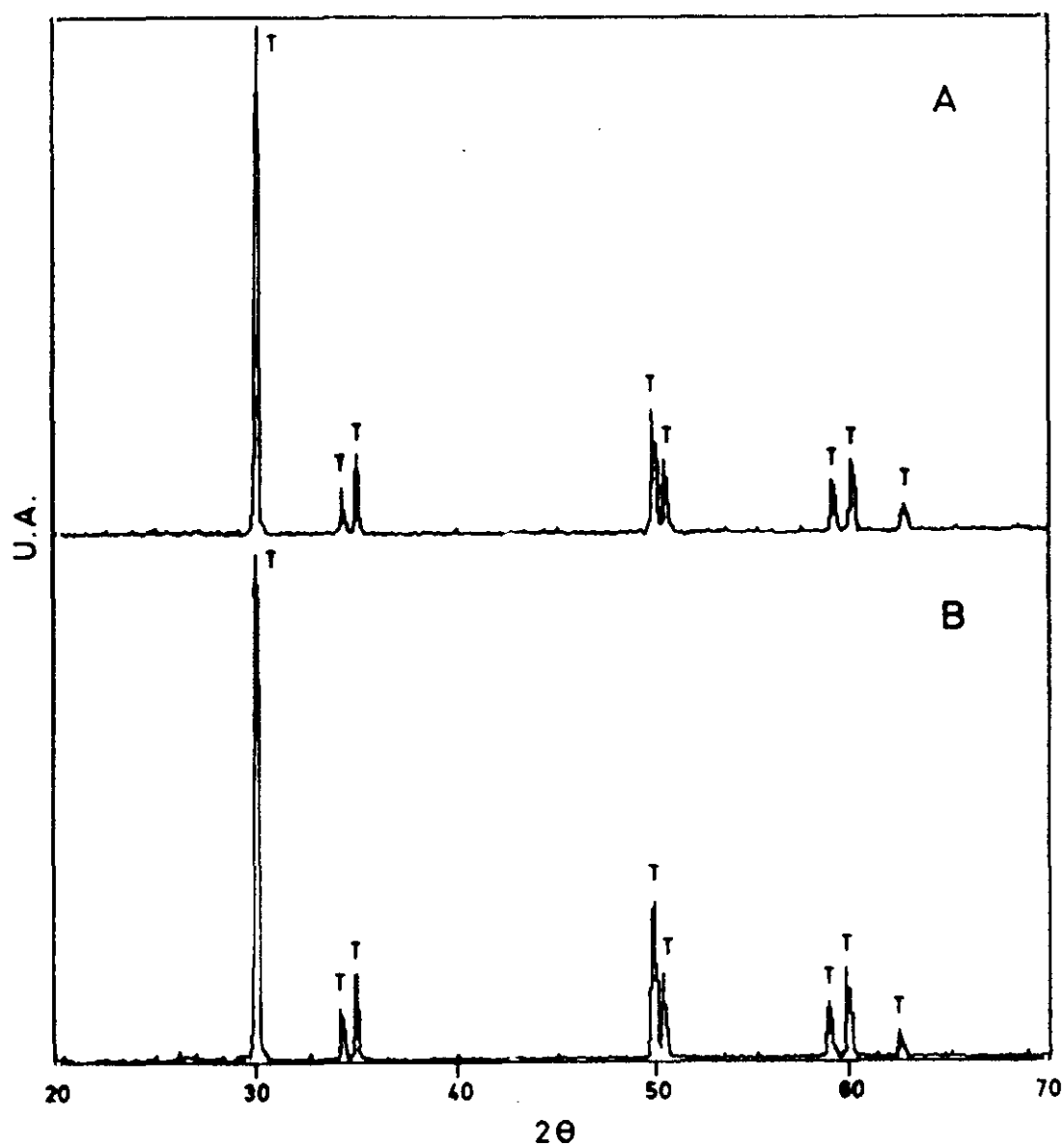


Fig.4.1.38.-Difractogramas de RX de 3Ti-10CeTZP: a)  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  y b)  $1500^\circ\text{C}/2\text{h} + 180^\circ\text{C}/300\text{h}$  en aire.

También se sometió la muestra 3Ti-10CeTZP a un tratamiento térmico en un ambiente más agresivo, es decir, a 180°C en vapor de agua por un tiempo superior a 1000h. La figura 4.1.39 muestra los difractogramas de rayos-X de la muestra antes y después de

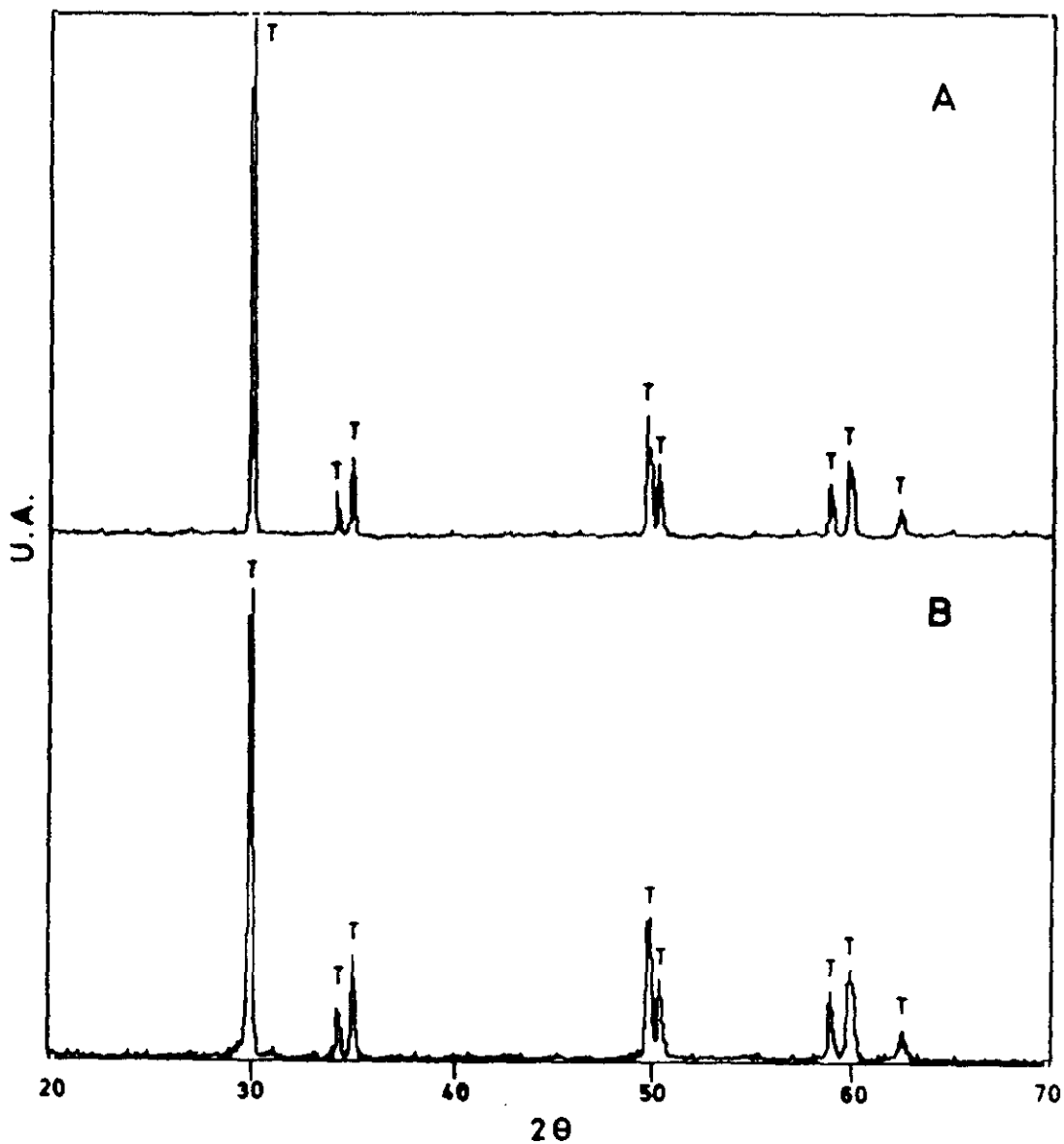


Fig.4.1.39.-Difractogramas de RX de 3Ti-10CeTZP:a) 1500°C/2h y b) 1500°C/2h+180°C/1000h en agua.

dicho tratamiento. En los mismos se puede apreciar que persiste, como única fase, la solución sólida tetragonal de circonia. Sin embargo, al contrario de lo que ocurría en los tratamientos en aire, en este caso, la tetragonalidad disminuye desde 1.0199 hasta 1.0186, lo cual indicaría que se ha producido algún desajuste, aunque no detectable por DRX, en la solución sólida tetragonal de circonia. La reducción de dicha tetragonalidad podría ser debida a alguna de las siguientes causas:

- a) reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$
- b) reducción del  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$
- c) reducción de ambos cationes

Queda abierta otra posibilidad y es que el  $\text{Zr}^{4+}$  se hubiese reducido a  $\text{Zr}^{3+}$

El conocimiento preciso del estado de oxidación de estos cationes se llevó a cabo mediante la técnica de XPS, de la superficie de las composiciones 12CeTZP, 5Ti-12CeTZP y 10Ti-12CeTZP, sinterizadas y sometidas a envejecimiento a 180°C en aire tomando como referencia una muestra Zr20Ce, que había sido obtenida por fusión en un horno de energía solar y enfriada rápidamente a la temperatura ambiente. Se ha de exponer que el color de las muestras varía desde ópalo-amarillento en la composición 12CeTZP a gris-azulado en la Zr20Ce.

En la figura 4.1.40 se muestran los perfiles de los picos O 1s de las muestras sinterizadas y mencionadas anteriormente. Como se puede observar, todas ellas presentan dos máximos, uno alrededor de 530.1 eV y otro a, aproximadamente, 532.2 eV. El pico de más baja energía de enlace es corrientemente asignado a oxígeno enlazado a metal, es decir, metal-O-metal ( $\text{O}^{2-}$ )<sup>30-32</sup> y el de más alta energía de enlace corresponde a oxígeno enlazado a H, es decir, metal-OH<sup>+</sup>, o también puede ser debido a la presencia de agua adsorbida.<sup>33,34</sup> Puesto que, en este caso, las muestras no han sido sometidas a tratamiento térmico en vapor de agua a 180°C, habrá que pensar que dicho pico puede ser debido a la presencia de H<sub>2</sub>O adsorbida en la superficie de las muestras durante la realización de los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos-X (XPS).



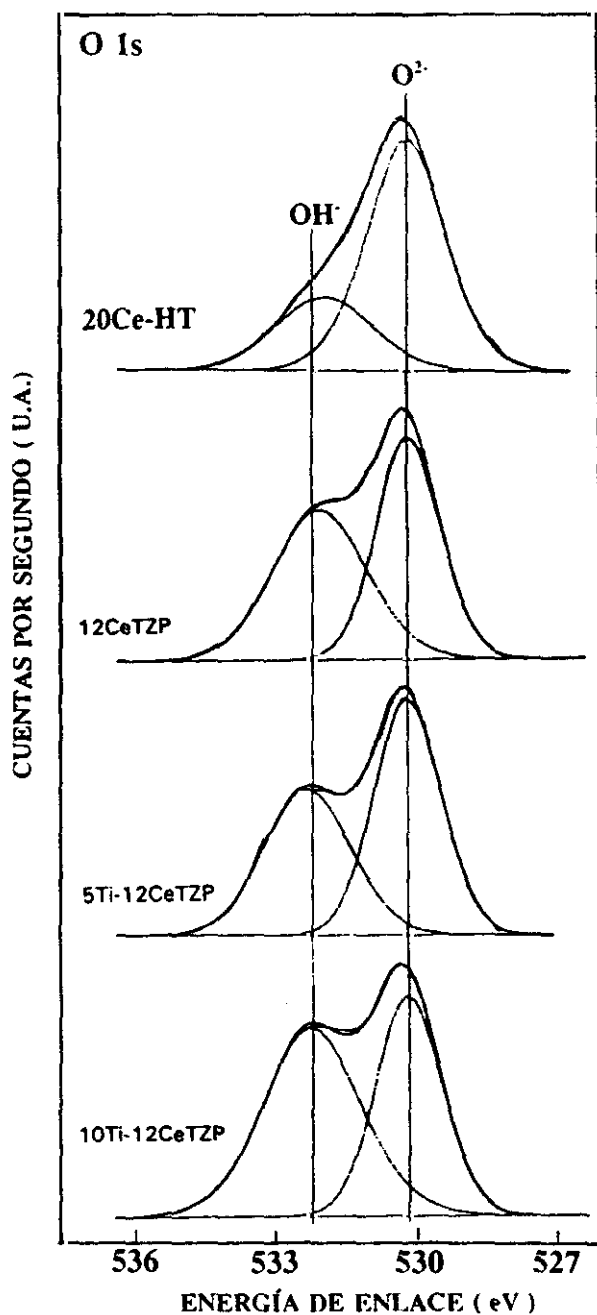


Fig.4.1.40.-Estudio por XPS de las muestras: espectros O 1s

La figura 4.1.41 compara los espectros Zr 3d obtenidos sobre las mismas muestras, en donde se detectaron dos máximos en todas ellas a 182.2 y 184.4 eV que corresponden

respectivamente a los electrones  $\text{Zr } 3d_{5/2}$  y  $\text{Zr } 3d_{3/2}$  del ión  $\text{Zr}^{4+}$ . Dado que no se aprecia ningún cambio significativo de la intensidad relativa de los picos ni variaciones aparentes en la anchura media del máximo de los picos ni en las energías de enlace, se ha de concluir que todo el Zr está como  $\text{ZrO}_2$  en todas las muestras del presente trabajo. Se podría pensar que, debido a la presencia del pico de  $\text{OH}^-$  a 532.2 eV, (fig. 4.1.40) parte del  $\text{Zr}^{4+}$  estuviese como  $\text{OH-Zr}$ , sin embargo la energía de enlace de los electrones  $\text{Zr } 3d_{5/2}$  en dicha situación es mayor que en el estado de  $\text{ZrO}_2$  <sup>35</sup> por lo que tal hipótesis, en este caso, puede ser desestimada. En la muestra que se ha tomado como referencia, la Zr20Ce fundida

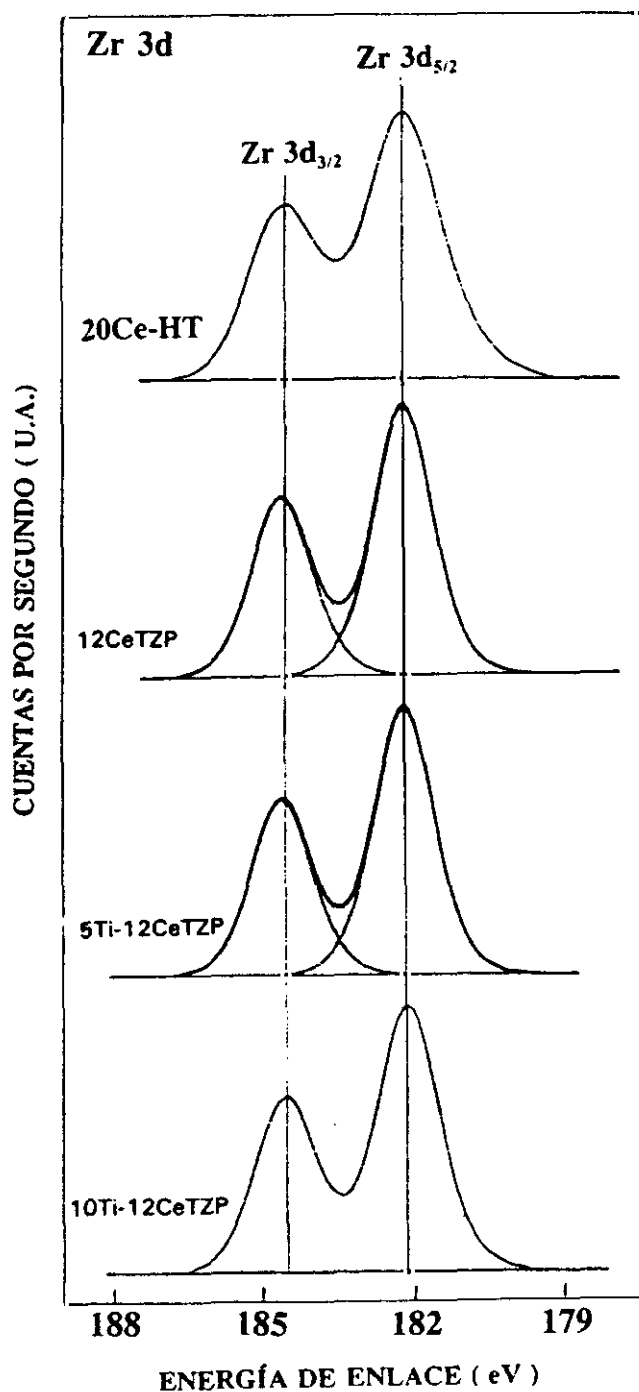


Fig.4.1.41.-

Estudio por XPS: espectro  
de los electrones Zr 3d.

en un horno solar, se presentan variaciones en lo que se refiere a la anchura media de pico pero no en lo que concierne a la energía de enlace, por lo que también se hace dudoso admitir que el  $Zr^{4+}$  pudiese estar presente en estado reducido de  $Zr^{3+}$  ( $Zr_2O_3?$ ), al menos en tratamientos térmicos en aire como es el presente caso. En la figura 4.1.42 se muestran los espectros de los electrones Ce 3d de las muestras. En todas ellas fué posible registrar tres

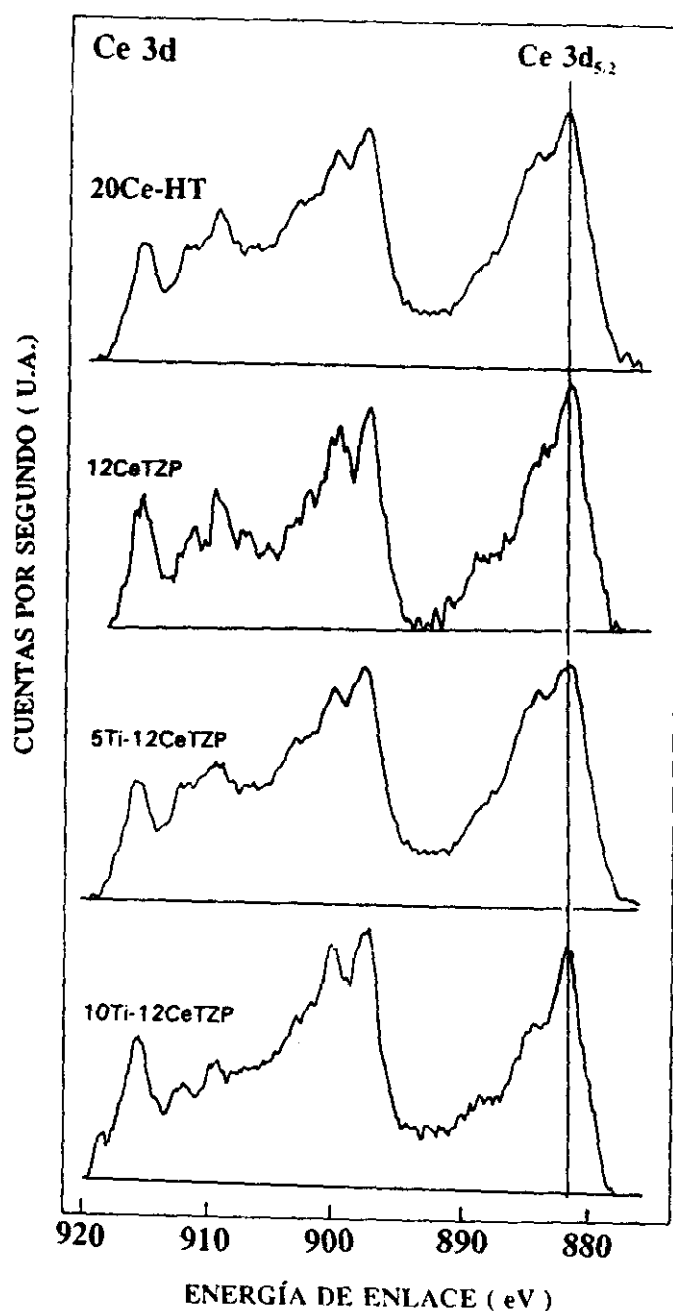


Fig.4.1.42.-Estudio por XPS: espectros de los electrones Ce 3d<sub>5/2</sub>

máximos característicos de  $\text{Ce}^{4+}$  a 882.5, 900 y 916.7 eV que corresponden a  $\text{Ce } 3d_{5/2}$ ,  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  y  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  respectivamente y, sólo con cierta nitidez, se registró un máximo a 884.3 eV que podría ser asignado a los electrones  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  del  $\text{Ce}^{3+}$ . Sin embargo, otro máximo característico del  $\text{Ce}^{3+}$  a 904.7 eV de los electrones  $\text{Ce } 3d_{3/2}$ , no pudo ser detectado ni en el caso más favorable de la muestra  $\text{Zr}_{20}\text{Ce}$ . Si es apreciable una disminución de la intensidad del pico de 916.7 eV.

En la figura 4.1.43 se representa la deconvolución de los espectros sobre cuyos máximos se han puesto las energías de enlace para los electrones  $\text{Ce } 3d_{5/2}$  y  $\text{Ce } 3d_{3/2}$  de  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  respectivamente. En general, los datos experimentales que se han obtenido concuerdan bastante bien con los aparecidos en la literatura<sup>36-39</sup>, por lo que se puede afirmar que parte del  $\text{Ce}^{4+}$  se ha podido reducir a  $\text{Ce}^{3+}$  durante la sinterización de las muestras.

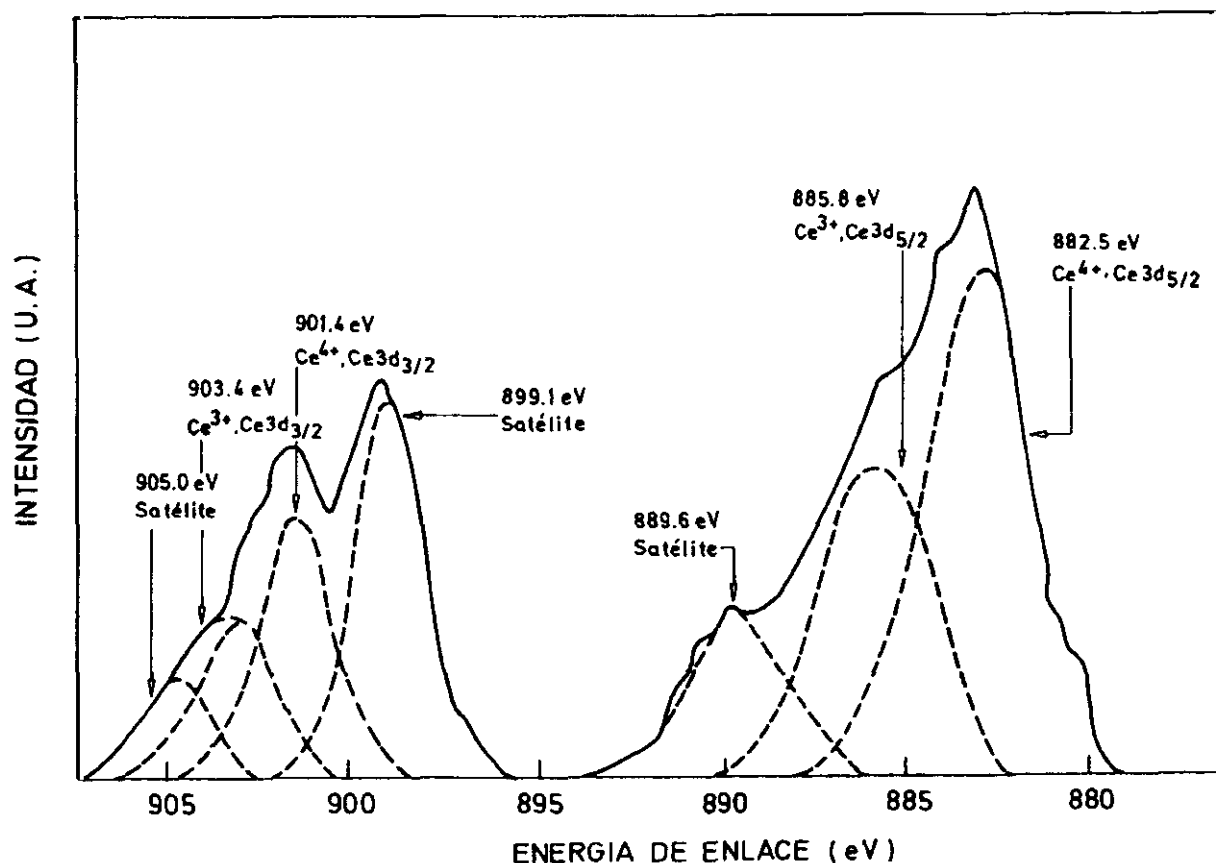
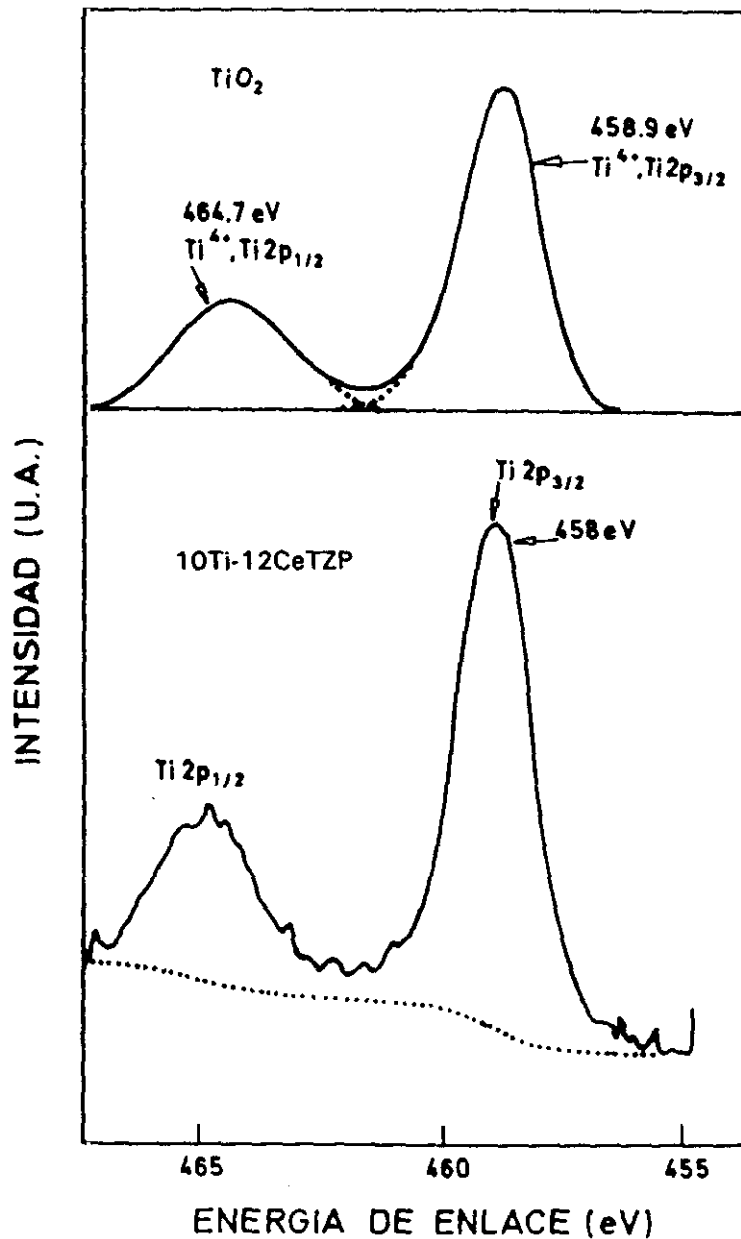


Fig.4.1.43.-Deconvolución de los espectros referenciados

En la figura 4.1.44 se presentan los espectros **Ti 2p** de la muestra 10Ti-12CeTZP, junto con los de referencia. EL hecho de haber registrado sólo dos máximos a 458.7 y 464.7 eV, característicos de los fotoelectrones **Ti 2p<sub>3/2</sub>** y **Ti 2p<sub>1/2</sub>** del ión **Ti<sup>4+</sup>**, se deduce que todo el titanio de las muestras está en forma de **TiO<sub>2</sub>**. Al no detectar otros máximos a 457.2 y 463.0 eV característicos de **Ti 2p<sub>3/2</sub>** y **Ti 2p<sub>1/2</sub>** del titanio en su forma reducida **Ti<sup>3+</sup>** confirma lo anterior.



4.1.44.-Espectros Ti 2p de la muestra 10Ti-12CeTZP.

La Tabla 4.8 recoge las energías de enlace (eV) de electrones internos de estas muestras y la Tabla 4.9 las relaciones atómicas superficiales (XPS) de las mismas. Las relaciones Ce/Zr son algo menores que las que corresponderían a una distribución uniforme de cationes, sin embargo, las relaciones Ti/Zr son, por lo menos, cuatro veces mayores, lo que indica un fuerte enriquecimiento de la superficie en iones  $\text{Ti}^{4+}$ .

**TABLA 4.8**  
**ENERGÍAS DE ENLACE (eV)**  
**DE ELECTRONES INTERNOS DE MUESTRAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$**

MUESTRA	O 1s	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>
10Ti-12CeTZP	530.1 (44)	182.3	882.4	458.7
	532.2 (56)			
5Ti-12CeTZP	530.2 (56)	182.3	882.4	458.6
	532.2 (44)			
12CeTZP	530.2 (50)	182.3	882.3	-
	532.0 (50)			
Zr20Ce-HT	530.1 (72)	182.2	882.3	-
	531.8 (28)			

**TABLA 4.9**  
**RELACIONES ATÓMICAS SUPERFICIALES (XPS)**  
**DE ALGUNAS MUESTRAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$**

MUESTRA	Ce/Zr	Ti/Zr
10Ti-12CeTZP	0.152 (0.154)	0.486 (0.128)
5Ti-12CeTZP	0.147 (0.144)	0.366 (0.060)
12CeTZP	0.159	-
Zr20Ce-HT	0.196	-

#### 4.1.7.2.-CIRCONIA TETRAGONAL Ce,Ti-TZP RICA EN $\text{TiO}_2$ .

Las composiciones 4Ce-15TiTZP, 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP, sinterizadas a  $1260^\circ\text{C}$  durante 8 horas y que retenían la estructura de circonia tetragonal a temperatura ambiente, se sometieron a  $180^\circ\text{C}$  en agua durante un tiempo  $> 1000$  horas.

En la figura 4.1.45 se muestran los resultados de las relaciones de fase tetragonal/monoclínica frente al tiempo de envejecimiento junto con las muestras de referencia 3Y-TZP y 3Y-TZP dopada con 2-10 moles % de  $\text{CeO}_2$ .

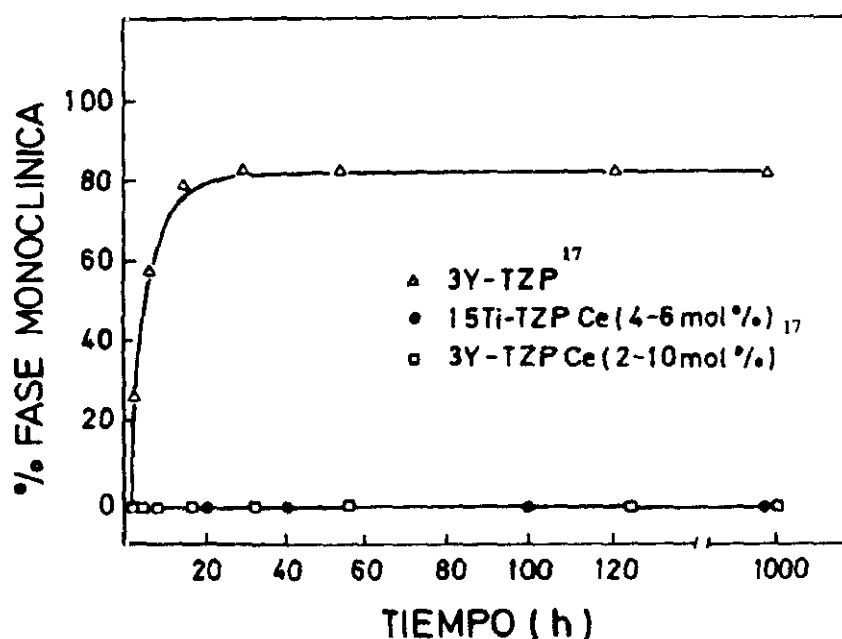


Fig.4.1. 45.- Relaciones de fases M/T frente al tiempo de envejecimiento en vapor de agua

En la figura 4.1.46 se muestran los resultados obtenidos mediante DRX, solamente de la composición de 4 moles % (4Ce-15TiTZP), antes y después del tratamiento hidrotermal, y cuyos resultados se pueden considerar extensivos a las demás composiciones. La estructura tetragonal, como se puede comprobar se mantiene sin ningún tipo de modificaciones.

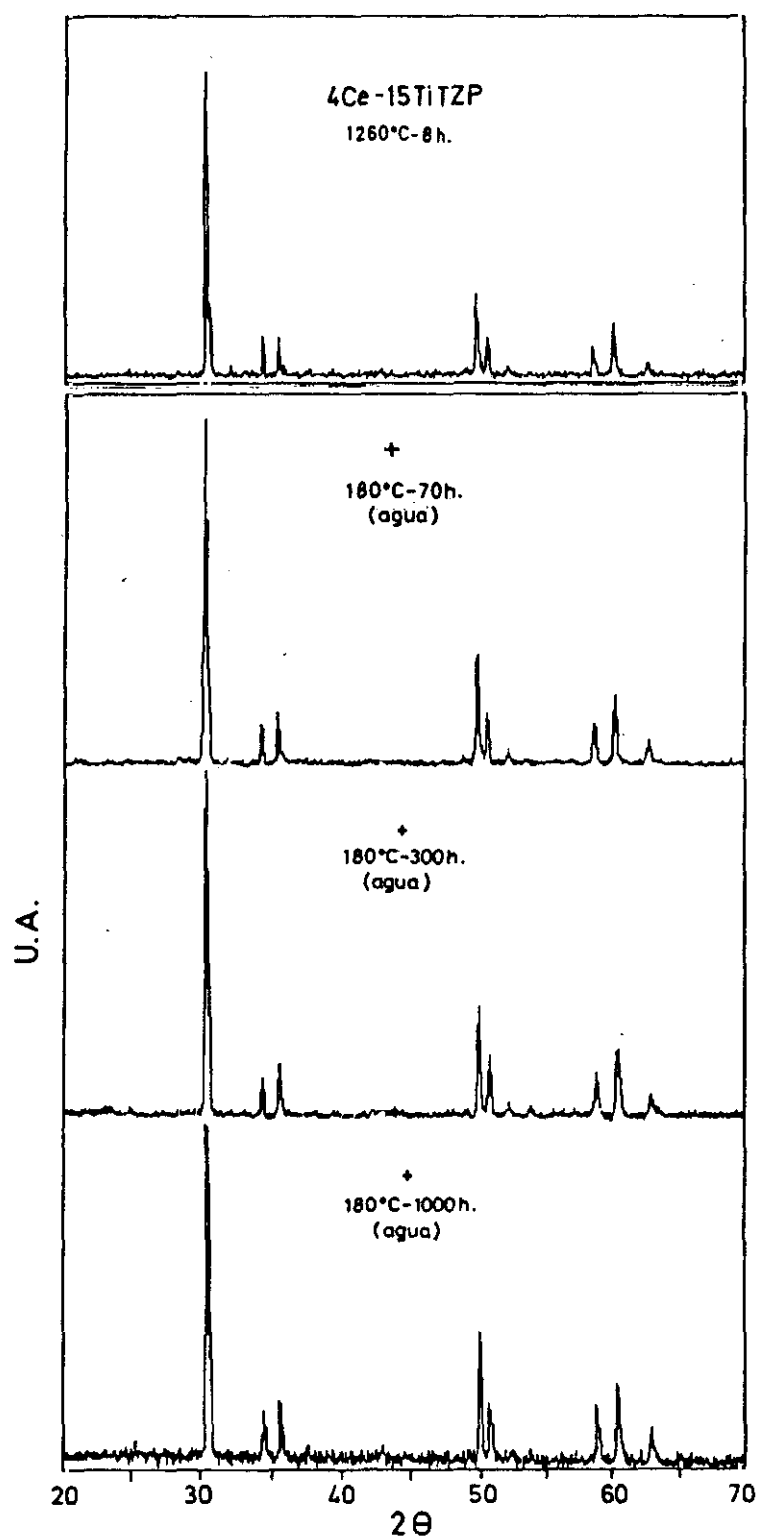


Fig.4.1.46.-Difractogramas de la muestra 4Ce-15TiTZP antes y después del envejecimiento.



Después del tratamiento hidrotérmico se midieron los parámetros de red en cada una de las tres composiciones 4Ce-15TiTZP, 6Ce-15TiTZP y 8Ce-15TiTZP, obteniéndose una relación de tetragonalidad de  $c/a = 1.0232$ ,  $1.031$  y  $1.0321$  respectivamente y cuyos valores coinciden prácticamente con los calculados antes del tratamiento.

En principio se puede concluir, que la circonia tetragonal Ce,Ti-TZP, para las composiciones de esta serie, no ha sufrido ningún proceso de degradación química.

Por lo tanto, se puede avanzar que pequeñas adiciones de  $\text{CeO}_2$  aumentan la estabilidad térmica de la circonia tetragonal de las composiciones Zr15Ti, que son inestables a temperatura ambiente, transformándose a la estructura monoclinica.

De la misma manera que en el caso de la circonia tetragonal TiCe-TZP rica en  $\text{CeO}_2$ , en este caso, en muestras ricas en  $\text{TiO}_2$ , se ha realizado un análisis mediante XPS de la superficie de las muestras después de sinterizadas a  $1260^\circ\text{C}$  y sometidas a envejecimiento en vapor de agua a  $180^\circ\text{C}$  durante más de 1000 horas.

La figura 4.1.47 muestra los espectros obtenidos de los fotoelectrones correspondientes a  $\text{O } 1s$ , y se puede observar que, nuevamente, encontramos dos máximos a 530.5 y 532.0 eV que se atribuyen a  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  respectivamente. Sin embargo, mientras la intensidad del primer pico se mantiene constante la del segundo disminuye o, al menos, muestra esa tendencia con la concentración de  $\text{CeO}_2$ .

Si comparamos los espectros anteriores con los obtenidos en el caso de la circonia tetragonal Ce,Ti-TZP rica en  $\text{CeO}_2$  (ver figura 4.1.40), cuyas muestras no habían sido sometidas a este tratamiento de envejecimiento, nos encontramos que la intensidad de los picos de  $\text{O } 1s$ , atribuidos a  $\text{OH}^-$ , eran mayores que los que ahora encontramos. Este resultado nos hace pensar que, en ambos casos, el pico de más alta energía de enlace a 532 eV se debe a los  $\text{OH}^-$  de una monocapa que se forma en la superficie de las muestras por reacción con la humedad del ambiente, y no a la formación de grupos  $\text{OH}^-$  durante el proceso de envejecimiento.

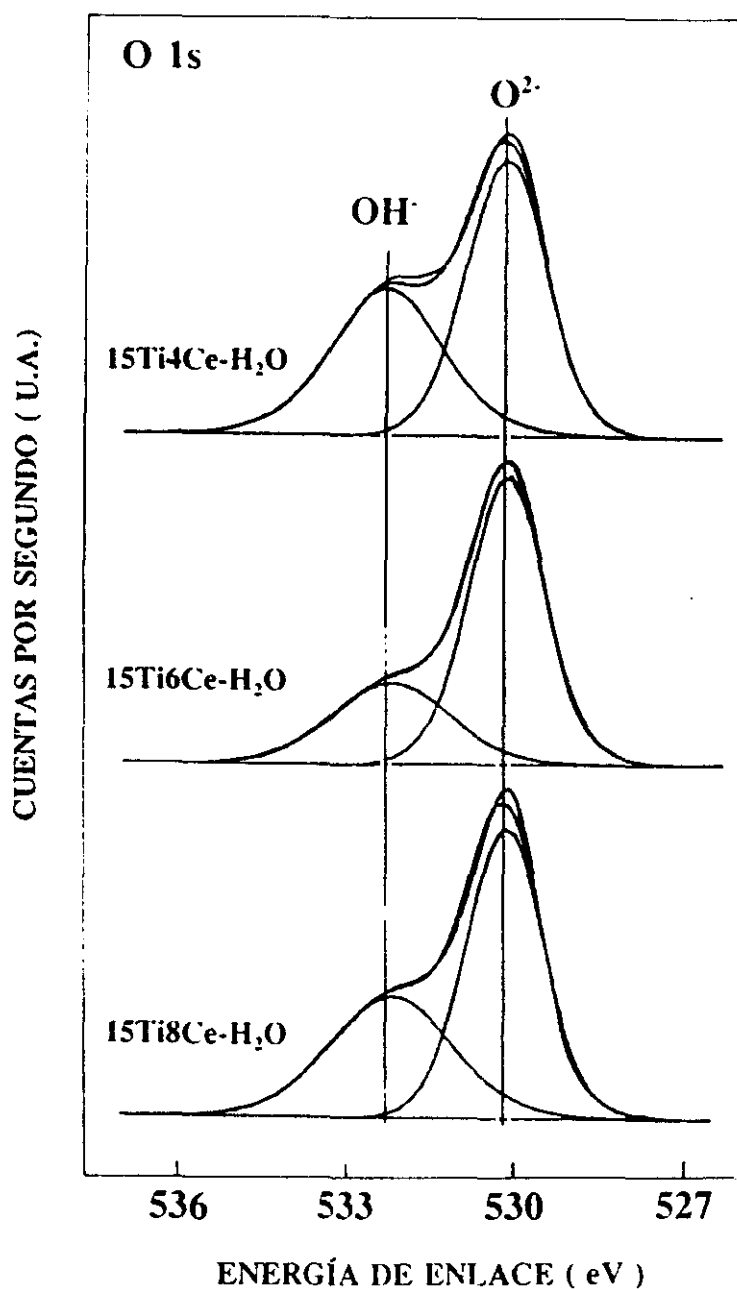


Fig.4.1.47.-Espectros de los fotoelectrones O 1s.

La figura 4.1.48 muestra los espectros de los fotoelectrones Zr 3d<sub>5/2</sub> y Zr 3d<sub>3/2</sub> del ión Zr<sup>4+</sup> juntamente con la deconvolución de los mismos. La presencia de solo estos dos máximos a 182.4 y 184.8 eV nos permite afirmar que todo el Zr<sup>4+</sup> está en forma de ZrO<sub>2</sub> y no en otro estado de oxidación distinto.

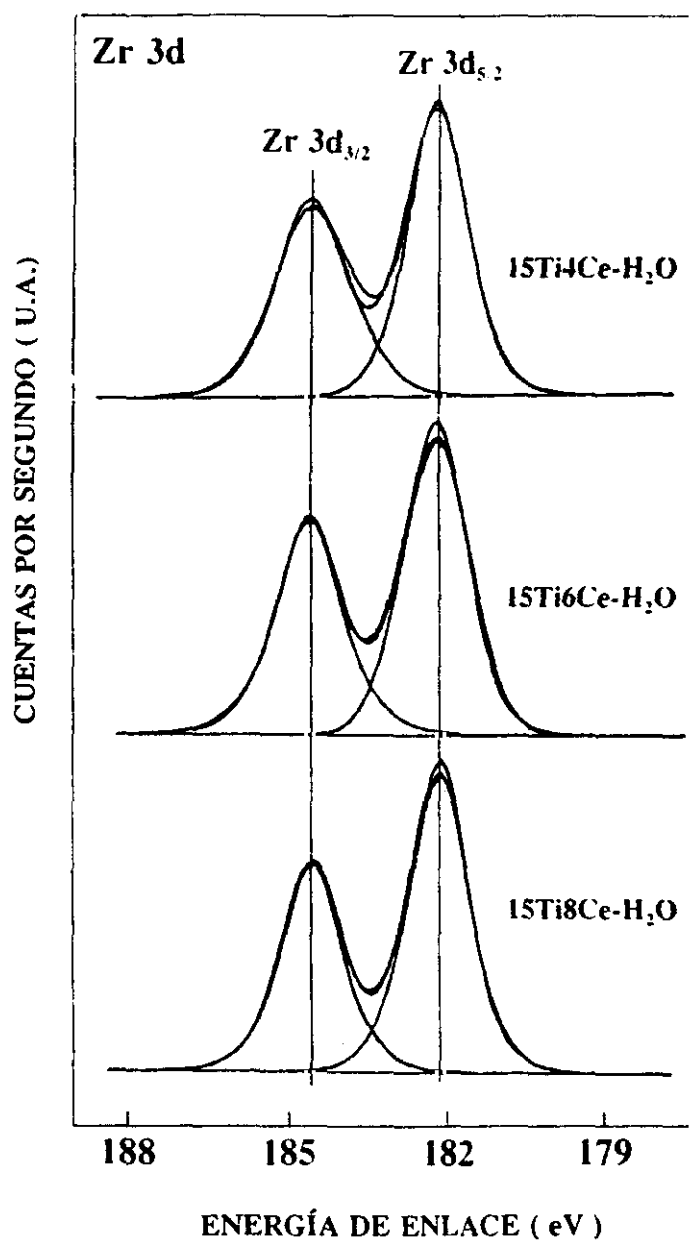


Fig.4.1.48.-Espectros de los fotoelectrones  $Zr\ 3d_{5/2}$  y  $Zr\ 3d_{3/2}$  del ión  $Zr^{4+}$

El estado de oxidación del cerio fue seguido mediante el registro de los espectros del  $Ce\ 3d$ , que se representan en la figura 4.1.49. Los máximos registrados a 882.2 y 916.7 eV son característicos de  $Ce\ 3d_{5/2}$  y  $Ce\ 3d_{3/2}$  respectivamente del  $Ce^{4+}$ . Sin embargo, hay un máximo alrededor de 886 eV que es atribuible a  $Ce\ 3d_{5/2}$  del  $Ce^{3+}$  y otro  $\sim$  de 904 eV, no

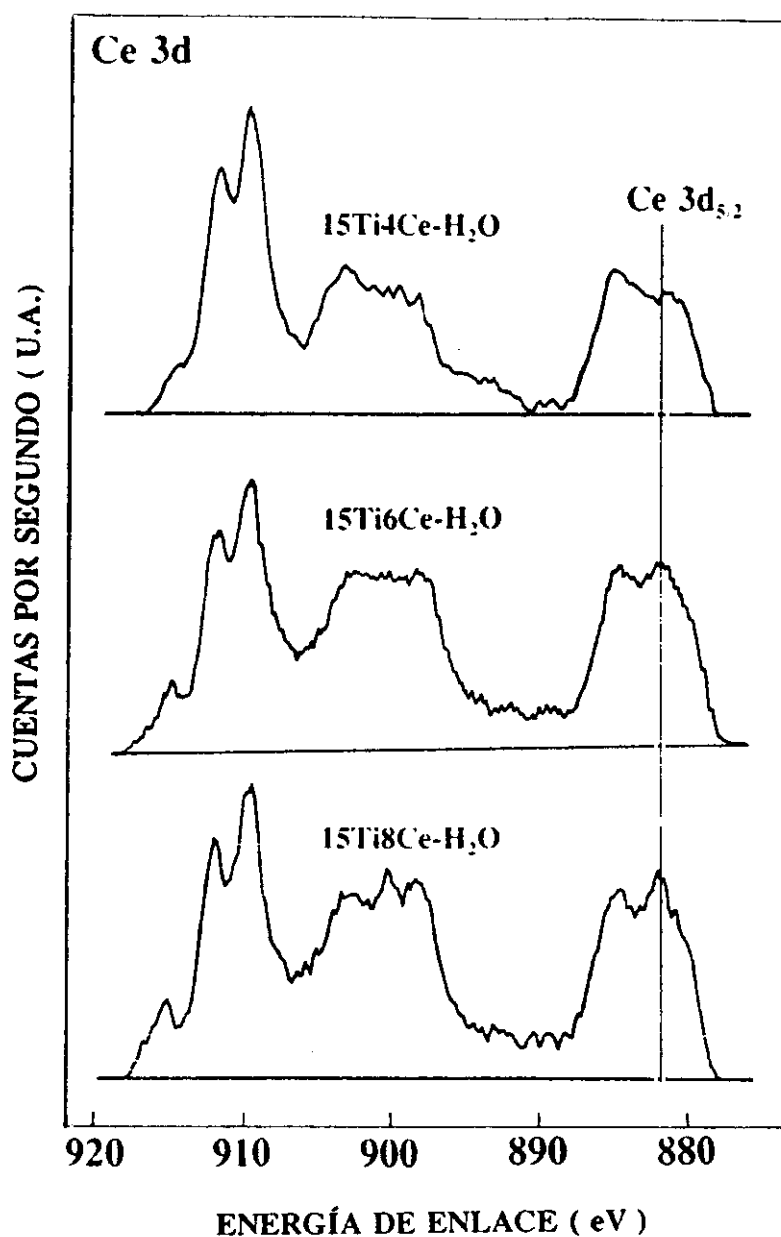


Fig.4.1.49.-Espectros de los fotoelectrones Ce 3d<sub>5/2</sub>

muy claro, que también se asigna a Ce 3d<sub>3/2</sub> del Ce<sup>3+</sup>. Por análisis comparativo con la figura 4.1.50, en donde se muestran los espectros deconvolucionados de Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>, nuestros espectros parecen que están más cerca de una situación de mezcla de Ce en estados de oxidación Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>. De acuerdo con esto hay un hecho que parece evidente, y es que

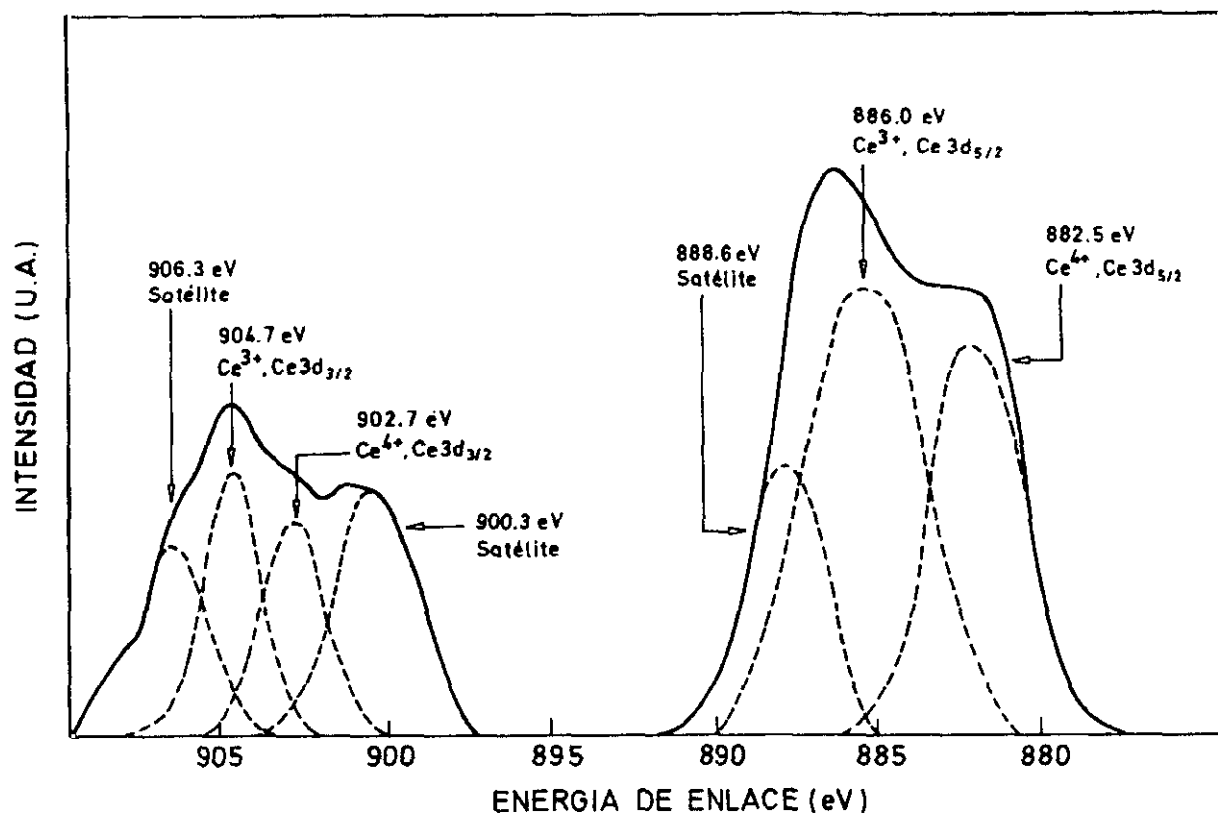


Fig.4.1.50.-Espectros deconvolucionados de Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>.

que la intensidad de los picos Ce 3d<sub>5/2</sub> y Ce 3d<sub>3/2</sub> a 882.4 y 916.7 eV van disminuyendo desde la composición 8Ce-15TiTZP hasta casi desaparecer en la composición 4Ce-15TiTZP, al menos en los que se refiere al pico a 916.7 eV. Por el contrario, los picos característicos del Ce<sup>3+</sup>, Ce 3d<sub>5/2</sub> y Ce 3d<sub>3/2</sub> a 886 y 904 eV van aumentando en el mismo sentido. Por lo tanto, habrá que convenir que, en estas composiciones de circonia tetragonal Ce, Ti-TZP ricas en TiO<sub>2</sub>, parte del Ce se encuentra en su estado de oxidación Ce<sup>3+</sup>.

Finalmente, los espectros Ti 2p también fueron registrados y, como nos muestra la figura 4.1.51, fueron detectados sólo dos máximos a 458.5 y 464 eV, que corresponden a electrones Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> del Ti<sup>4+</sup>. En la parte inferior de dicha figura se muestran los espectros Ti 2p para Ti<sup>4+</sup> y Ti<sup>3+</sup> <sup>40</sup> de los que se observa una fuerte diferencia en las

energías de enlace de los fotoelectrones  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  y  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  para cada uno de los estados de oxidación del Ti. Por tanto se puede afirmar que todo el Ti presente en las muestras de circonia tetragonal ricas en  $\text{TiO}_2$  se encuentran en su estado tetravalente  $\text{Ti}^{4+}$ .

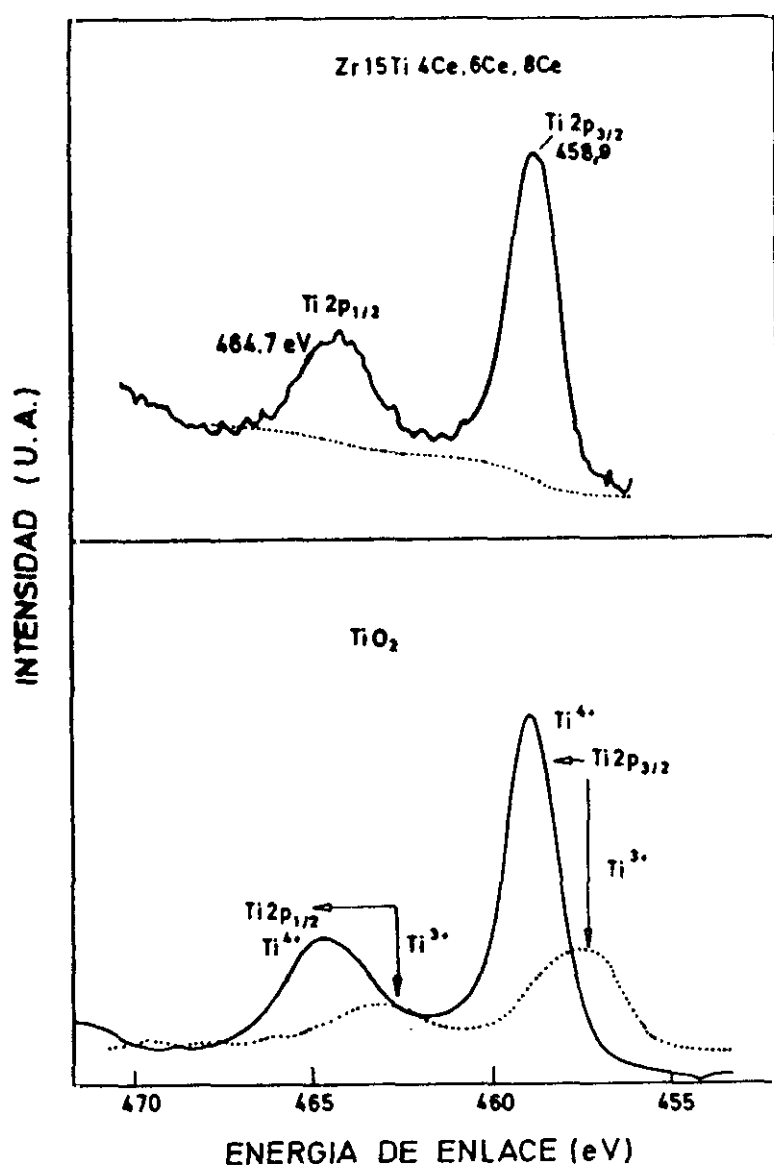


Fig.4.1.51.-Espectros de los fototelectrones  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  y  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ .

Las Tablas 4.10 y 4.11 resumen los datos de las energías de enlace (eV) de electrones internos y de las relaciones atómicas superficiales de las muestras ricas en  $\text{TiO}_2$  que han sido estudiadas.

**TABLA 4.10**  
**ENERGÍAS DE ENLACE (eV)**  
**DE ELECTRONES INTERNOS DE MUESTRAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ .**

MUESTRA	O 1s	Zr 3d	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Ti 2p <sub>3/2</sub>
8Ce-15TiTZP	530.2 (60)			
H <sub>2</sub> O-180°C	532.3 (40)	182.3	882.4	458.5
6Ce-15TiTZP	530.2 (71)			
H <sub>2</sub> O-180°C	532.2 (29)	182.2	882.4	458.6
4Ce-15TiTZP	530.2 (57)			
H <sub>2</sub> O-180°C	532.3 (43)	182.2	882.3	458.6

**TABLA 4.11**  
**RELACIONES ATÓMICAS SUPERFICIALES (XPS)**  
**DE MUESTRAS DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$**

MUESTRA	Ce/Zr	Ti/Zr
8Ce-15TiTZP (H <sub>2</sub> O-180°C)	0.123 (0.104)	0.227 (0.195)
6Ce-15TiTZP (H <sub>2</sub> O-180°C)	0.107 (0.076)	0.256 (0.180)
4Ce-15TiTZP (H <sub>2</sub> O-180°C)	0.079 (0.049)	0.198 (0.185)

Hay un hecho interesante a resaltar que se deduce fundamentalmente de los datos correspondientes de la tabla 4.11. Se comprueba que las relaciones atómicas de Ti/Zr y de Ce/Zr en la superficie han aumentado considerablemente. Dichos valores fueron obtenidos con las intensidades normalizadas correspondientes de los fotoelectrones de Ti  $2p_{3/2}$ , Zr  $3d_{5/2}$  y Ce  $3d_{5/2}$  (más líneas satélites), en los que se ha tenido en cuenta los factores de sensibilidad.<sup>41</sup>

Si se asume una distribución uniforme de todos los cationes en las muestras sinterizadas, la relación atómica Ti/Zr varía desde el valor de 0.185 en la composición 4Ce-15TiTZP, hasta 0.195 en la correspondiente a 8Ce-15TiTZP, mientras que la relación Ce/Zr va desde 0.049 hasta 0.104 para dichas composiciones (corresponde a los valores entre paréntesis). Si se comparan dichos valores con los correspondientes de las relaciones atómicas superficiales obtenidos experimentalmente recogidos también en la tabla 4.11, se puede comprobar que estas han aumentado bastante, tanto para el caso de la relación Ce/Zr como en el de la correspondiente a la relación Ti/Zr. De todo lo anteriormente expuesto se deduce que se ha producido un fuerte enriquecimiento de la superficie de las muestras en iones  $Ce^{4+}$  y  $Ti^{4+}$ .

De una manera similar a lo que ocurre con los materiales de Y, Ce-TZP<sup>17</sup>, ahora el  $CeO_2$  y el  $TiO_2$  actúan como una especie de protectores de la solución sólida tetragonal de circonia frente al correspondiente ensayo de ataque por vapor de agua a  $180^{\circ}C$ , manteniendo la fase totalmente inalterada.



#### 4.1.8.-COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

Como comentábamos en el apartado 2.3 la importancia de los materiales cerámicos basados en policristales de circonia tetragonal (TZP) se basa en sus buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, buena resistencia al desgaste, junto con sus propiedades térmicas. La transformación martensítica de *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* de partículas de circonia<sup>42,43</sup> en la zona de avance de la grieta es la responsable del reforzamiento por transformación<sup>44-46</sup> de la circonia parcialmente estabilizada y de los materiales cerámicos de circonia. De ahí que el reforzamiento por transformación requiera la presencia de la zirconia en su forma tetragonal en las condiciones del ensayo.<sup>47</sup>

Para conseguir en los policristales de circonia tetragonal unas propiedades mecánicas significativas es necesario obtener microestructuras homogéneas y libres de cualquier cantidad de fase monoclínica, ya que dicha fase puede actuar como núcleo de tensiones y, por tanto, con posibilidad de generar fisuras.

La resistencia a la propagación de una grieta es función del módulo elástico y de la densidad del material y esta, a su vez, está relacionada directamente con las características intrínsecas del material.

Las muestras, una vez sinterizadas a las temperaturas correspondientes, se caracterizaron con objeto de conocer su comportamiento mecánico frente a sollicitaciones externas. Los parámetros fundamentales que se ha medido para la caracterización mecánica de las muestras han sido:

*-módulo de rotura  $\sigma_f$*

*-módulo de Young  $E$ .*

*-la microdureza  $H_v$*

*-factor crítico de intensidad de tensiones o tenacidad  $K_{IC}$*

El factor  $\sigma_f$  solamente se ha determinado en las muestras ricas en  $\text{CeO}_2$ .

Los parámetros de tenacidad, microdureza y módulo de Young se han determinado mediante las técnicas de indentación estática Vickers y Knoop.

#### 4.1.8.1.-Composiciones ricas en $\text{CeO}_2$

##### a) Ensayos a temperatura ambiente

Aparte de los trabajos de Pandofelli<sup>48</sup>, que estudia una única composición dentro del campo tetragonal en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ , apenas existe referencias a dicho sistema, por lo que no es posible hacer un análisis exhaustivo de carácter comparativo de los resultados experimentales obtenidos. En la figura 4.1.52 se muestra la variación de la densidad relativa de las dos series de composiciones  $\text{xTi-10CeTZP}$  y  $\text{xTi-12CeTZP}$ , sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$  durante 2 horas en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ . Se observa que, a partir de un 1% de óxido de titanio, las densidades están por encima del 98% respecto de la teórica. Dichos valores pueden dar lugar a muestras que presenten un buen comportamiento mecánico.

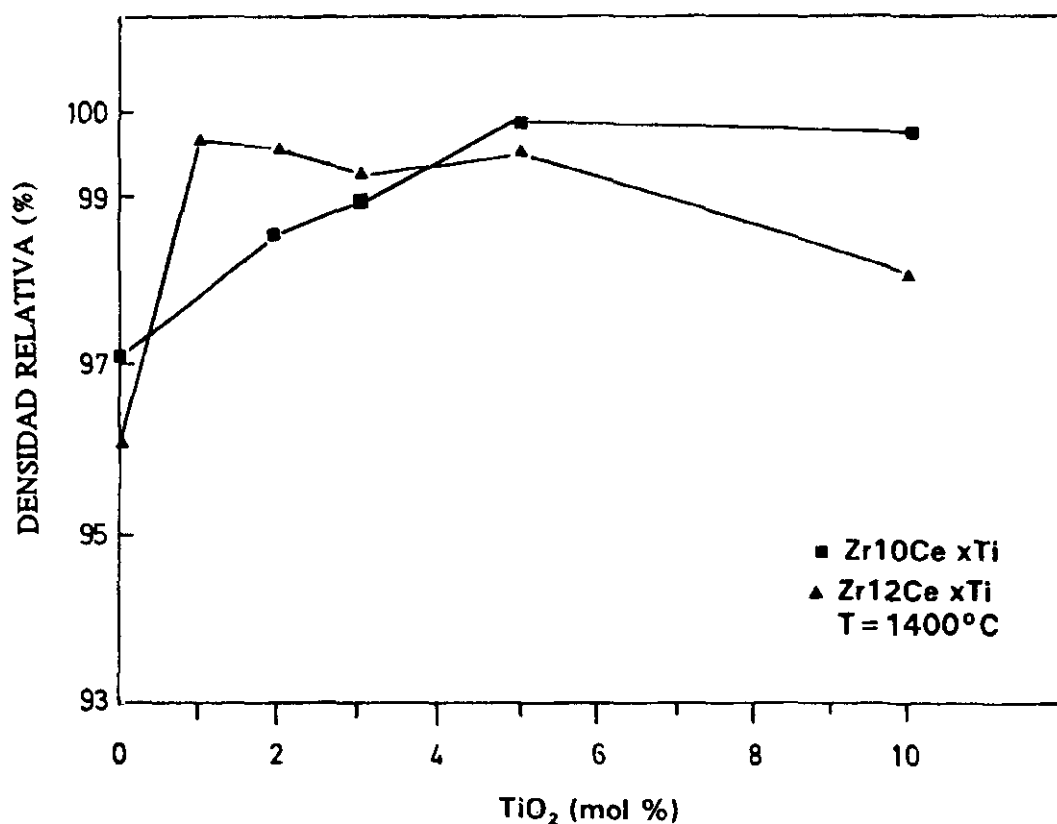


Fig.4.1.52.-Variación de la densidad relativa con el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Las Tablas 4.12 y 4.13 recogen las muestras estudiadas correspondientes a las composiciones, xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP, así como sus principales características físicas. Todas las muestras presentan una única fase que es la tetragonal, a excepción de algunas de ellas que contenían algo de fase monoclinica. La composición 5Ti-12CeTZP sinterizada a 1600°C tenía un 93% de fase tetragonal, y las muestras pertenecientes a 10Ti-12CeTZP, sinterizadas a 1500 y 1600°C eran también bifásicas (tetragonal + monoclinica), aunque la fase tetragonal era siempre mayoritaria, 70% en el primer caso y 64% en el segundo.

**TABLA 4.12**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS**

MUESTRA	T*. Sint. (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	TG (μm)	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )	E (GPa)
3Ti-10CeTZP	1300	5.93	0.98	8.78	6.22	172
	1400	6.04	2.07	9.21	12.49	280
	1500	6.09	2.09	9.32	13.72	292
	1600	6.06	2.90	9.71	12.00	290
5Ti-10CeTZP	1300	5.80	1.6	7.20	5.50	122
	1400	6.13	2.00	9.28	8.30	167
	1500	6.27	2.76	8.85	9.00	159
	1600	6.09	3.00	8.20	9.40	150
10Ti-10CeTZP	1300	6.00	1.90	9.50	4.00	160
	1400	6.03	2.60	9.10	4.50	154
	1500	6.19	5.03	8.76	6.70	156
	1600	5.91	9.00	6.65	7.00	160

**TABLA 4.13**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS**

MUESTRA	T°. Sint. (°C)	Densidad (g/cm³)	T G (μm)	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )	E (GPa)
12CeTZP	1300	5.54	-	6.39	5.02	115
	1400	6.00	2.70	9.09	6.90	167
	1500	6.19	3.85	10.28	8.17	184
	1600	6.20	4.50	10.13	9.54	201
1Ti-12CeTZP	1300	5.55	-	6.88	4.47	124
	1400	6.17	3.00	10.60	5.96	175
	1500	6.16	3.85	10.50	6.94	151
	1600	6.08	4.10	8.65	7.65	237
2Ti-12CeTZP	1300	6.00	-	10.28	5.51	118
	1400	6.04	4.65	9.93	4.90	113
	1500	6.01	5.35	9.09	6.05	134
	1600	5.94	5.60	8.41	5.60	112
3Ti-12CeTZP	1300	5.78	1.45	7.20	4.8	100
	1400	6.16	1.58	9.71	5.3	110
	1500	6.70	2.24	9.56	5.95	143
	1600	6.10	5.19	8.90	6.30	139
5Ti-12CeTZP	1300	5.80	1.21	8.74	4.27	157
	1400	6.13	3.2	10.6	5.31	200
	1500	6.12	4.80	9.74	5.09	174
	1600	6.02	7.89	8.87	7.10	208
10Ti-12CeTZP	1300	5.98	1.30	9.53	3.28	146
	1400	5.95	2.33	9.73	3.60	165
	1500	5.87	5.62	8.00	4.75	145
	1600	5.79	9.00	8.00	4.75	148

En la figura 4.1.53 se representan los valores obtenidos de resistencia mecánica a flexión, por el método de cuatro puntos, en función del contenido de  $\text{TiO}_2$  para ambas series de muestras, xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP, sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Como se puede observar los valores más altos de resistencia mecánica se obtienen para bajos contenidos de  $\text{TiO}_2$  y que puede atribuirse a los valores relativamente altos de densidad.

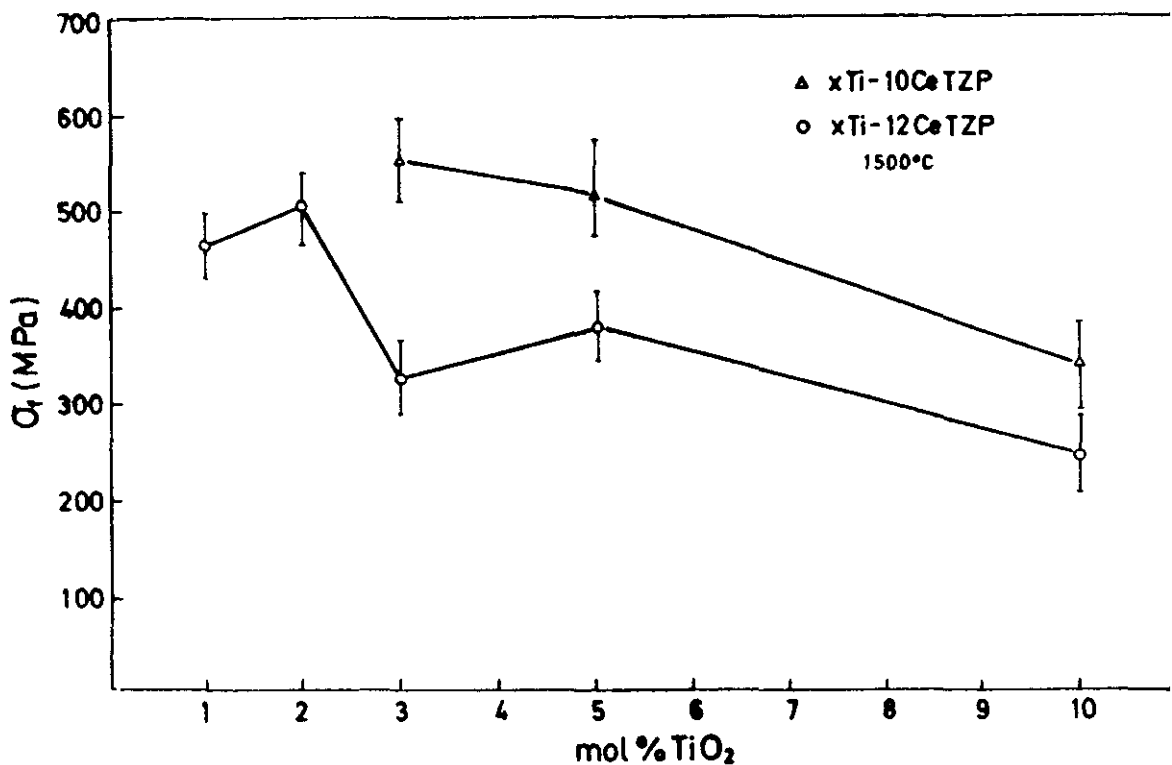


Fig.4.1.53.-Resistencia mecánica a flexión en función del contenido de  $\text{TiO}_2$

La figura 4.1.54 muestra la fractura que presentan las muestras xTi-12CeTZP con bajo contenido en  $\text{TiO}_2$  (1,2, y 3 moles %). Se aprecia que hay un número elevado de granos rotos, lo que indica que una gran parte de la fractura es de tipo transgranular. A medida que aumenta el porcentaje de titanio la fractura es más intergranular, con la existencia de más huecos entre los granos, dando lugar a una cohesión más débil entre los mismos.

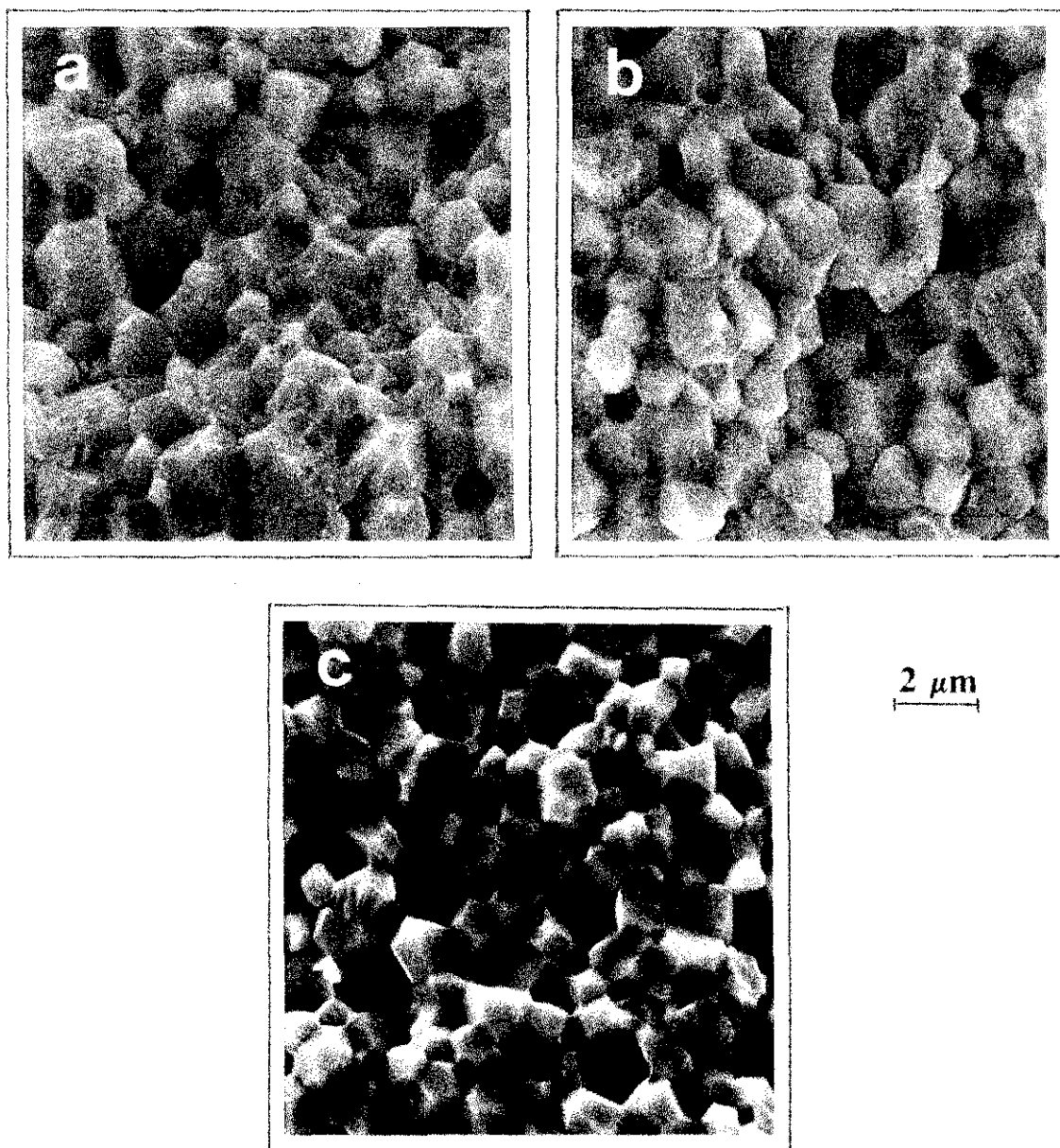


Fig.4.1.54.-Microestructuras de fractura de las muestras: a) 1Ti-12CeTZP, b) 2Ti-12CeTZP y c) 3Ti-12CeTZP. sinterizadas a 1500°C-2H.

La figura 4.1.55 muestra los valores de tenacidad  $K_{Ic}$  y dureza Vickers  $H_v$ , frente al contenido de  $TiO_2$  para una misma temperatura de sinterización 1500°C, para las composiciones xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP. La tenacidad de fractura es una función complicada de la microestructura de las muestras (tamaño de grano, porosimetría, tamaño de grietas que presenta) y del efecto del posible reforzamiento por transformación de fase.<sup>49</sup>

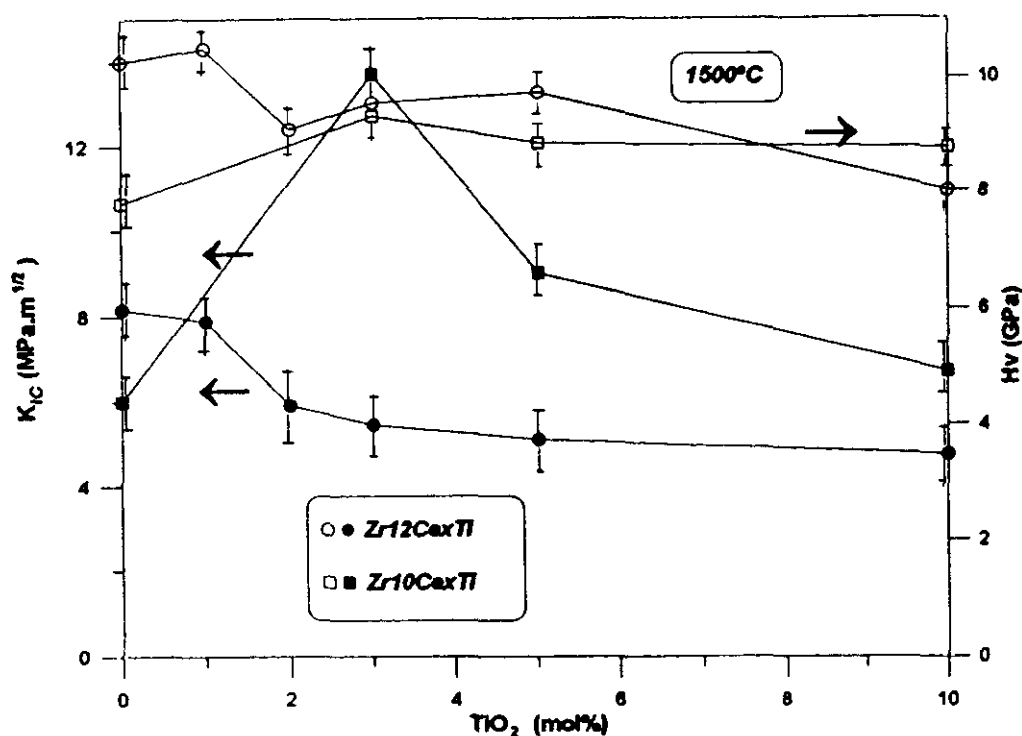


Fig.4.1.55.-Variación de la tenacidad,  $K_{IC}$  y de la dureza  $H_v$  con el contenido de  $TiO_2$

Como se puede apreciar en dicha gráfica, el comportamiento mecánico de ambas composiciones es algo diferente. Mientras que en la serie xTi-12CeTZP el valor de tenacidad disminuye ligeramente con el contenido de titanio, aunque a partir de 3 moles % se hace prácticamente constante, sin embargo, en las muestras pertenecientes a la composición xTi-10CeTZP se alcanza un valor máximo de  $K_{IC} \approx 14 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para la de 3 moles %, coincidiendo con un valor de máxima densidad para dicha muestra (Tabla 4.12) y un tamaño de grano relativamente pequeño, para luego disminuir al igual que en la serie anterior. La muestra 3Ti-10CeTZP es la que también presenta el valor más alto de  $\sigma_f$ . Los valores de dureza apenas varían con el contenido de titanio para esta temperatura, estando todos comprendidos entre 8 y 12 GPa aproximadamente. De todo lo anterior se deduce la influencia que tiene la densidad y el tamaño de grano en las propiedades mecánicas de estos materiales.

A título meramente ilustrativo, en la figura 4.1.56 se ha representado la variación de tenacidad y la dureza con la tetragonalidad  $c/a$ , observándose las mismas tendencias que las observadas con el contenido de  $\text{TiO}_2$ . A excepción del valor  $c/a = 1.020$  que coincide, lógicamente, con la muestra de 3% de titanio, la tenacidad disminuye con la tetragonalidad.

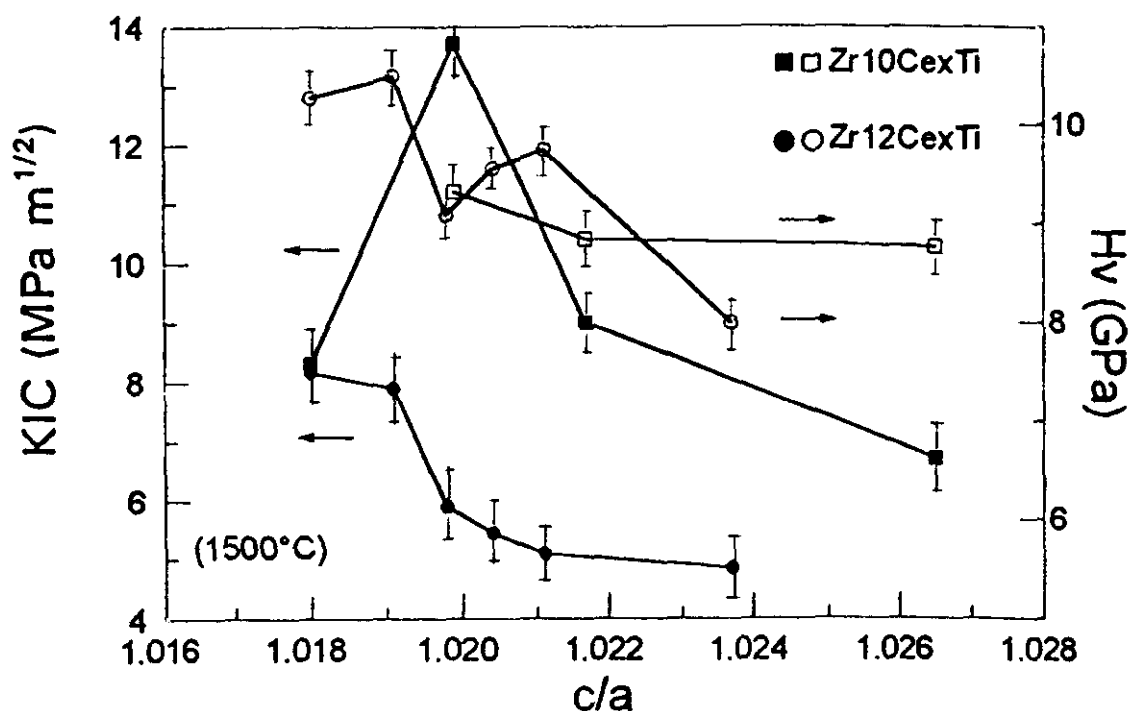


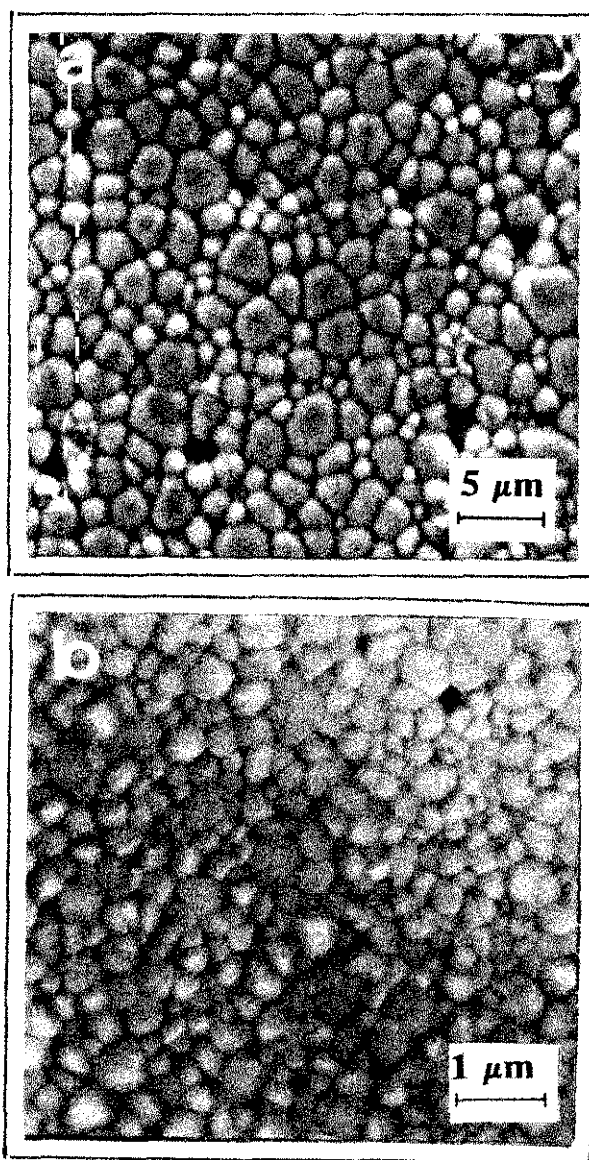
Fig.4,1,56.-Variación de la tenacidad,  $K_{IC}$  y la dureza  $H_v$  con la tetragonalidad  $c/a$ .

Debido a su microestructura homogénea, alta densidad y mejores propiedades mecánicas, la composición 3Ti-10CeTZP sinterizada a 1500°C fue seleccionada para hacer un estudio más profundo de su comportamiento mecánico. La tabla 4.14 recoge las características físicas más importantes de este material comparativamente con las de un material comercial Y-TZP (Tosoh) tratado en las mismas condiciones y la figura 4.1.57 muestra las microestructuras de ambos materiales.



**TABLA 4.14**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS**

MUESTRA	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	TG (μm)	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> MPam <sup>1/2</sup>	σ <sub>f</sub> (MPa)	E (GPa)
TOSOH (YTZP)	6.10	0.72	13.60	4.5	625	190
3Ti-10CeTZP	6.09	2.09	9.32	13.72	550	170



**Fig.4.1.57.-Microestructuras de las muestras: a) 3Ti-10CeTZP y b) YTZP (Tosoh).**

En materiales cerámicos basados en circonia tetragonal, se obtienen valores de tenacidad máximos cuando la metaestabilidad de la fase de circonia es tal que la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* puede ser inducida mediante la aplicación de una tensión, y no de la transformación producida durante el enfriamiento del material por debajo de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica,  $M_s$ .

En materiales cerámicos basados en TZP, a temperatura ambiente, la transformación inducida por tensión es el mecanismo de reforzamiento predominante como consecuencia del apantallamiento de la grieta por la zona de transformación. Por tanto, parece razonable convenir que, cuanto mayor sea dicha zona de transformación, mayor será la tenacidad  $K_{IC}$  del material cerámico, es decir, mayor será la resistencia a la propagación de la grieta.

En el caso concreto de la composición 3Ti-10CeTZP, constituida exclusivamente por circonia tetragonal, no se produce transformación alguna  $t \rightarrow m$ , ni aún después de tenerla inmersa durante varias horas en nitrógeno líquido. Por el contrario, en la circonia tetragonal comercial (Tosoh), la transformación era de hasta el 50%<sup>50</sup>. Sin embargo, en el caso de esta última la elevada transformación a monoclínica puede estar justificada por la fuerte influencia que ejerce en ella el tamaño crítico de grano. Por tanto, en un intento de conocer si existe también en la composición seleccionada un tamaño crítico de grano para la transformación  $t \rightarrow m$ , el material fue sometido a largos tratamientos a 1500°C, midiéndose las características mecánicas de las muestras al final de los experimentos. El mismo experimento se hizo con la circonia comercial Tosoh.

La figura 4.1.58 muestra la variación de  $K_{IC}$ ,  $H_v$  y Tg de los materiales 3Ti-10CeTZP y TZP-Tosoh sometidas a distintos tiempos a alta temperatura. Como se puede observar, apenas existe crecimiento de grano en la TZP-Tosoh, de 0.70 a 2.74  $\mu m$ , después de 50 horas de tratamiento. Lo mismo ocurre con las otras características, así  $K_{IC}$  aumenta ligeramente, hasta alcanzar valores de  $\sim 7.5 \text{ MPam}^{1/2}$  y la microdureza  $H_v$  se mantiene prácticamente constante entre 12 y 14 GPa. El aumento tan pequeño que se consigue en las propiedades de este material comercial se debe, por un lado, a que se ha superado el límite del tamaño de grano crítico (0.30  $\mu m$ ), por lo que en el enfriamiento se produce la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* con el consiguiente deterioro mecánico del mismo. Por otro lado, la temperatura a la que se está realizando el experimento sitúa a esta composición en el campo bifásico, *tetragonal* + *cúbica* del sistema binario  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , con

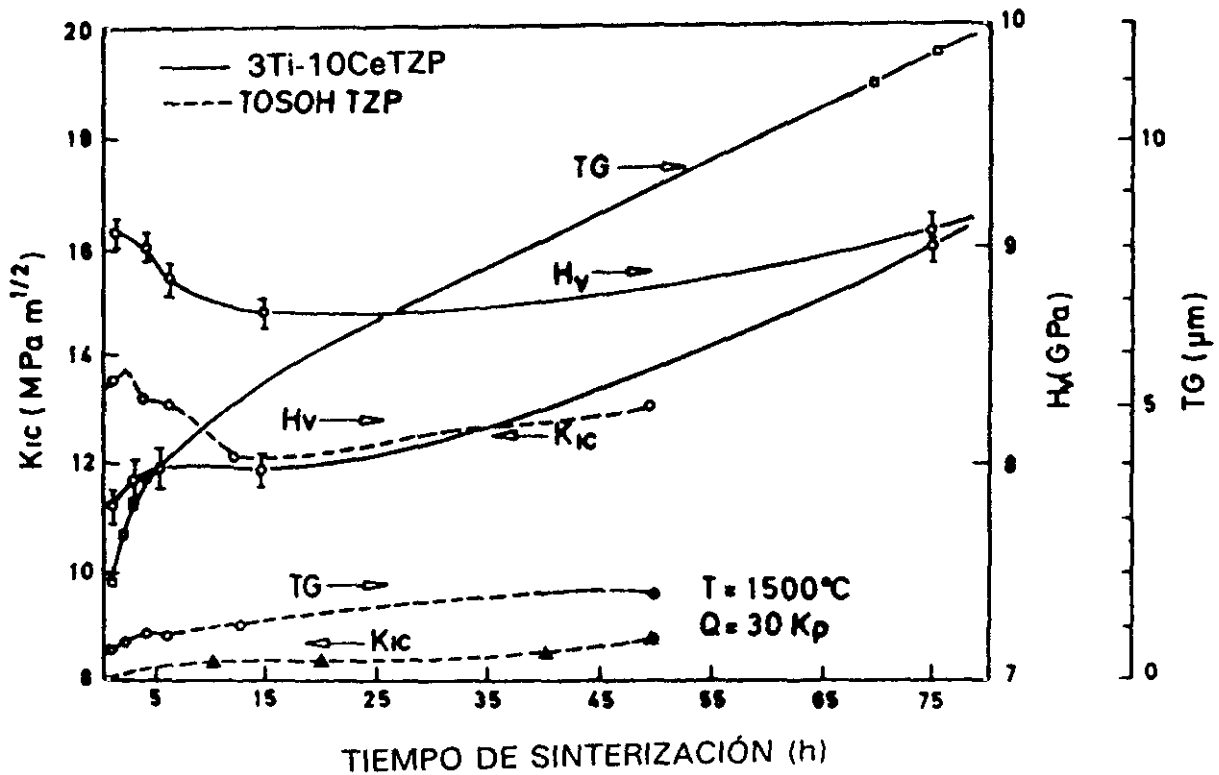


Fig.4.1.58. Variación de  $K_{IC}$ ,  $H_v$  y  $T_G$  de las muestras 3Ti-10CeTZP y TZP-Tosoh.

lo que la cantidad de fase cúbica formada también influye en el sentido de disminuir su calidad mecánica.

En el caso de la composición seleccionada 3Ti-10CeTZP, de una manera parecida a como ocurre en materiales altamente transformables de circonia tetragonal  $ZrO_2-12Ce$ , apenas se desarrolla la grieta en la huella de indentación, independientemente de la carga. Como se puede observar en la figura 4.1.59 en vez de grietas se forma una zona de fuerte distorsión alrededor de la huella de indentación a modo de pliegues y/o maclas. La zona maclada es consecuencia de los cambios de forma que se producen asociados a la transformación  $t \rightarrow m$ , y está constituida por partículas de fase monoclinica reversible o irreversiblemente transformadas según la carga aplicada.<sup>51</sup> Dado que los difractogramas realizados después de

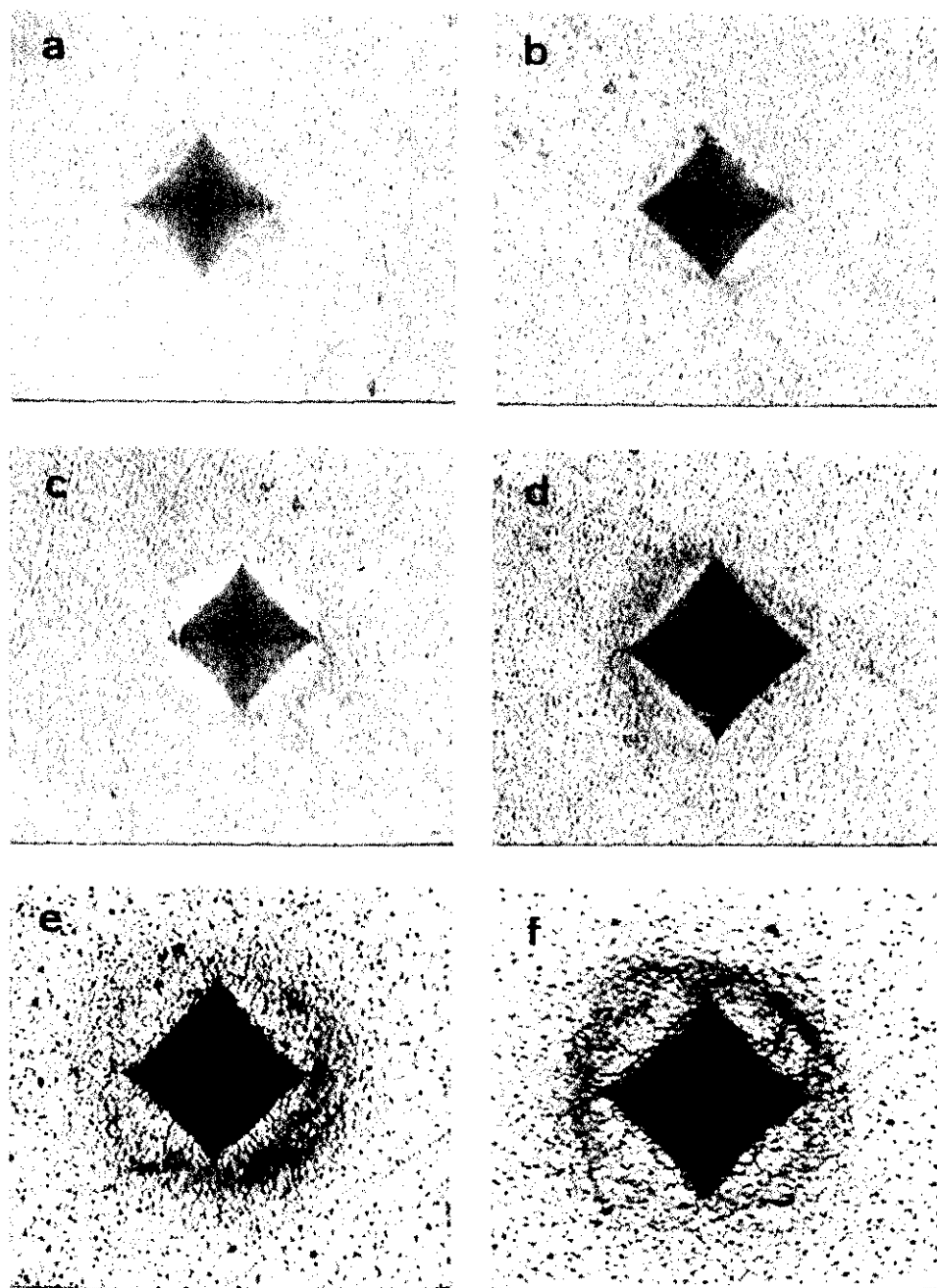


Fig.4.1.59.-Huellas de indentación en la muestra 3Ti-10CeTZP sinterizada a 1500°C:

a) 30', b) 2h, c) 3h, d) 5h, e) 69h y F) 75h.

los ensayos no mostraban la presencia de la fase monoclinica, nos indica que la carga no es suficiente para transformar irreversiblemente las partículas de circonia tetragonal.

Las tensiones creadas alrededor de la huella de indentación son tan fuertes que no permiten la nucleación y propagación de la grieta o, al menos, si se forma no es fácilmente detectada después del ensayo<sup>52</sup>. En algunos casos, como se muestra en la figura 4.1.60, se tuvo que recurrir a altas magnificaciones para poderlas visualizar y posteriormete medirlas.

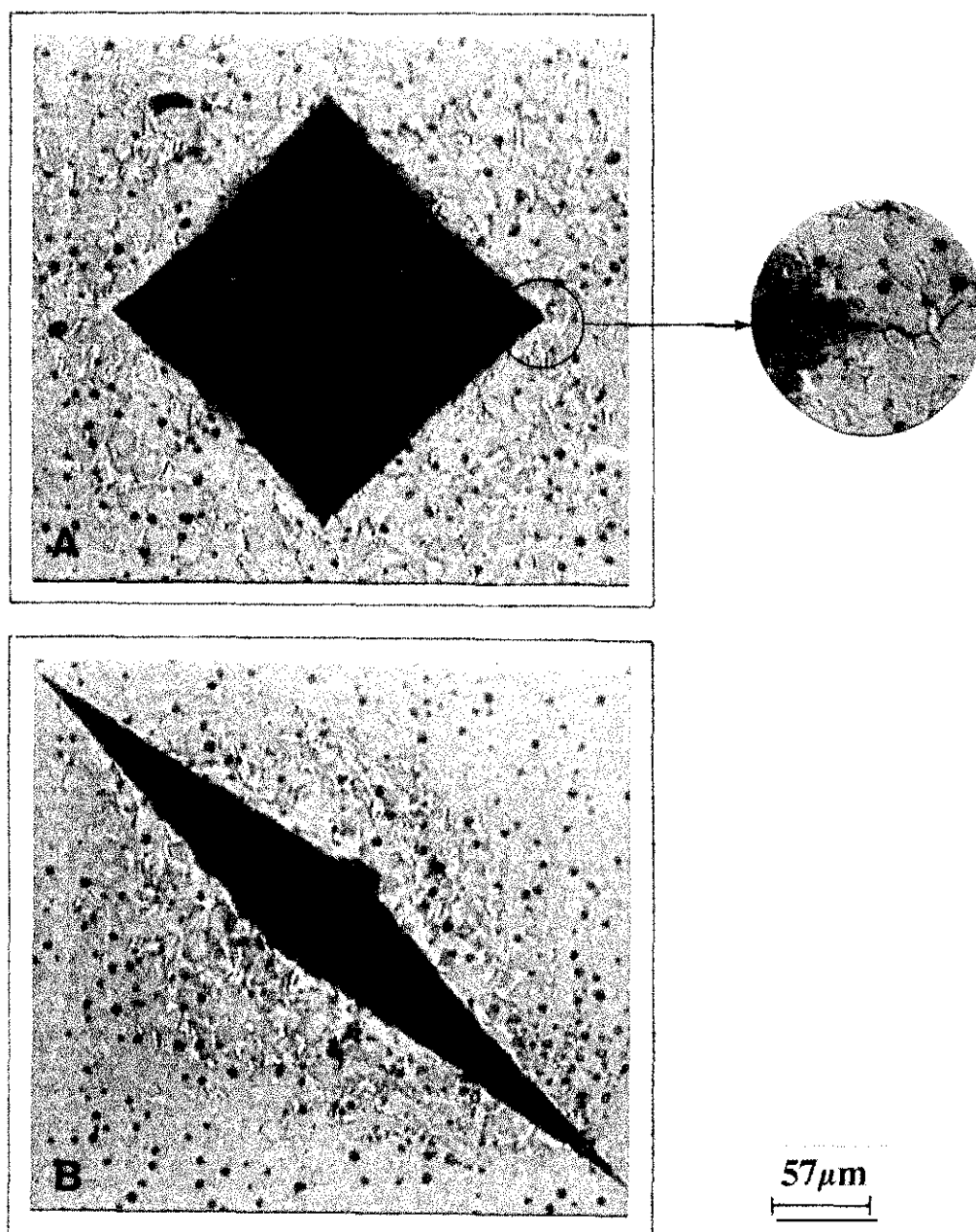


Fig.4.1.60.-Huellas de indentación de la muestra 3Ti-10CeTZP (1500°C/75h): a) Vickers y b) Knoop.

A partir de la figura 4.1.58 se constatan tres hechos fundamentales:

- i) Que no se ha encontrado un tamaño crítico de grano para la transformación espontánea tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica, al menos dentro del intervalo de tiempo empleado en nuestros experimentos.*
- ii) Que, al contrario de lo que ocurre en la circonia comercial Tosoh, tratamientos de envejecimiento a altas temperaturas permiten obtener materiales con tenacidad tan alta como  $\sim 16 \text{ MPam}^{1/2}$  que es el 100% más de lo que cabe esperar en materiales comerciales.*
- iii) En todos los casos el reforzamiento se produce por transformación inducida por tensión, apantallando la zona transformada el crecimiento de la grieta.*

Además de estos sorprendentes resultados hay que resaltar también el elevado módulo de Young  $E$  medido en las muestras de más alta tenacidad 292 y 267 GPa, para los materiales tratados a 69 y 75 horas respectivamente. Si se tiene en cuenta que los módulos de Young de los óxidos son 200 GPa para el  $\text{ZrO}_2$ , 226 GPa para  $\text{CeO}_2$  y 280 GPa para  $\text{TiO}_2$ , se puede calcular el módulo teórico de Young de la composición 3Ti-10CeTZP de acuerdo con las proporciones relativas de los mismos. Así un valor de 205 GPa fue obtenido para dicha composición, el cual está por debajo del valor medido. Este alto valor del módulo que influye favorablemente en la tenacidad del mismo, puede estar justificado por la presencia de dos óxidos con módulo elástico más elevado que el de la matriz de circonia y, además, por la elevada densidad del material sinterizado que, como muestra la figura 4.1.61, siempre fue superior al 98 % de la teórica y, finalmente, a la no existencia de fase vítrea ni microgrietas, al menos detectables por MEB.

De estas consideraciones se puede deducir entonces que los elevados valores de tenacidad del material son debidos a dos efectos, uno es de la propia tenacidad de la matriz cerámica y otro debido a la transformación inducida por tensión. En materiales de circonia tetragonal conteniendo ceria, concretamente en  $\text{ZrO}_2$ -12Ce, Morel y Chen<sup>53</sup> encontraban incrementos de tenacidad debido al segundo factor que eran mucho mayores que el del material mismo. El problema está en que solo una parte de la energía total disipada en la zona de transformación se invierte en evitar la propagación de la grieta. Por otro lado,

volviendo a la figura 4.1.58 se observa una buena coherencia en la disminución de la dureza del material conforme aumenta la transformación inducida por tensión, lo que sugiere que

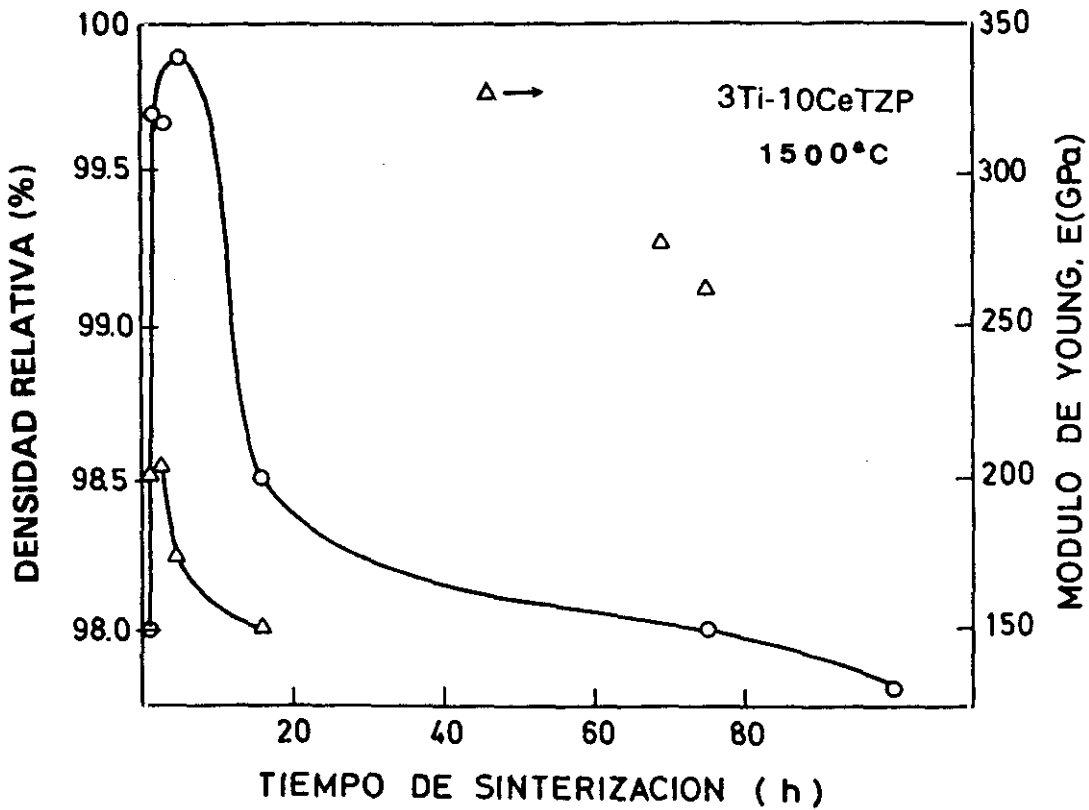


Fig.4.1.61.-Variación de la densidad y módulo de Young con el tiempo de sinterización.

una cierta deformación plástica se ha producido durante la transformación. Esta sugerencia es consistente con las observaciones hechas por Hannink y Swain<sup>54</sup> relacionadas con los cambios microestructurales que tenían lugar alrededor de la huella de indentación en el caso de materiales basados en Mg-PSZ, y detectaban una banda de deformación plástica por la transformación inducida por tensión de los precipitados de circonia tetragonal la cual, a su vez, era la responsable de la disminución de la dureza. En el presente caso, la dureza se mantiene en unos niveles razonablemente altos, 9 GPa, comparativamente con los de la composición considerada como óptima, 12Ce-TZP, que están por debajo de 8 GPa.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se podrían hacer las siguientes consideraciones finales:

a) Los materiales cerámicos de circonia tetragonal estabilizada con 10 moles %  $\text{CeO}_2$ , 10 Ce-TZP, pueden ser sinterizados completamente densos ( $\sim 100\%$  de la densidad teórica) mediante la adición de 3 moles %  $\text{TiO}_2$ , manteniendo la estructura tetragonal estable a temperatura ambiente, como consecuencia de un aumento de la tetragonalidad de la solución sólida formada.

b) El recocido de estos materiales a la temperatura de sinterización de  $1500^\circ\text{C}$ , durante largos periodos de tiempo, conduce al desarrollo de microestructuras muy uniformes, con tamaños de granos tan grandes como  $10\ \mu\text{m}$ , y estables a la temperatura ambiente, es decir, no presentan transformación  $t \rightarrow m$  en el enfriamiento.

c) El grado de metaestabilidad de la fase tetragonal obtenido mediante el tratamiento térmico de recocido es suficientemente alto como para permitir el reforzamiento mecánico del material por transformación inducida por tensión, formándose una zona de transformación constituida por partículas de circonia monoclinica que apantalla la propagación de la grieta. Este mecanismo de apantallamiento conduce a materiales con tenacidad tan alta como  $16\ \text{MPam}^{1/2}$ , dureza de 9 GPa y módulo elástico de Young de 260-290 GPa. Si bien no conocemos su resistencia mecánica, estas características le hacen un material competitivo frente a otros comercialmente conocidos como los de Y-TZP (Tosoh).

d) Dado que la temperatura de transformación de la circonia depende fuertemente del tamaño crítico de grano, por ejemplo, es menor de  $1\ \mu\text{m}$  para Y-TZP,  $\text{ZrO}_2$  reforzada con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o Mg-PSZ, el hecho de que un material como 3Ti-10CeTZP con tamaño de grano tan alto como  $10\ \mu\text{m}$  no presente ninguna transformación  $t \rightarrow m$ , es indicativo de que la adición de  $\text{TiO}_2$  a 10 CeTZP dificulta la nucleación de martensita y, probablemente, baja la temperatura  $M_s$  como ocurre en el caso de la circonia pura con adiciones de  $\text{TiO}_2$ .

#### *b) Ensayos de envejecimiento en vapor de agua.*

Algunas composiciones sinterizadas correspondientes a xTi-12CeTZP y xTi-10CeTZP se sometieron a un ataque en vapor de agua a  $180^\circ\text{C}$  durante más de 1000 horas, manteniendo su fase tetragonal después del tratamiento térmico en vapor de agua.



Las composiciones 1Ti-12CeTZP, 2Ti-12CeTZP y 10Ti-10CeTZP sinterizadas a 1500°C/2h presentaban una tetragonalidad de 1.019, 1.020 y 1.026. Después del tratamiento térmico dichas relaciones presentaban valores de 1.020, 1.020 y 1.026 respectivamente. En la figura 4.1.62 se presentan las microestructuras de superficie así como las de fractura de las muestras 1Ti-12CeTZP y 10Ti-10CeTZP atacadas, observándose que no han sufrido ningún tipo de deterioro superficial. Tampoco se observa cambios en su

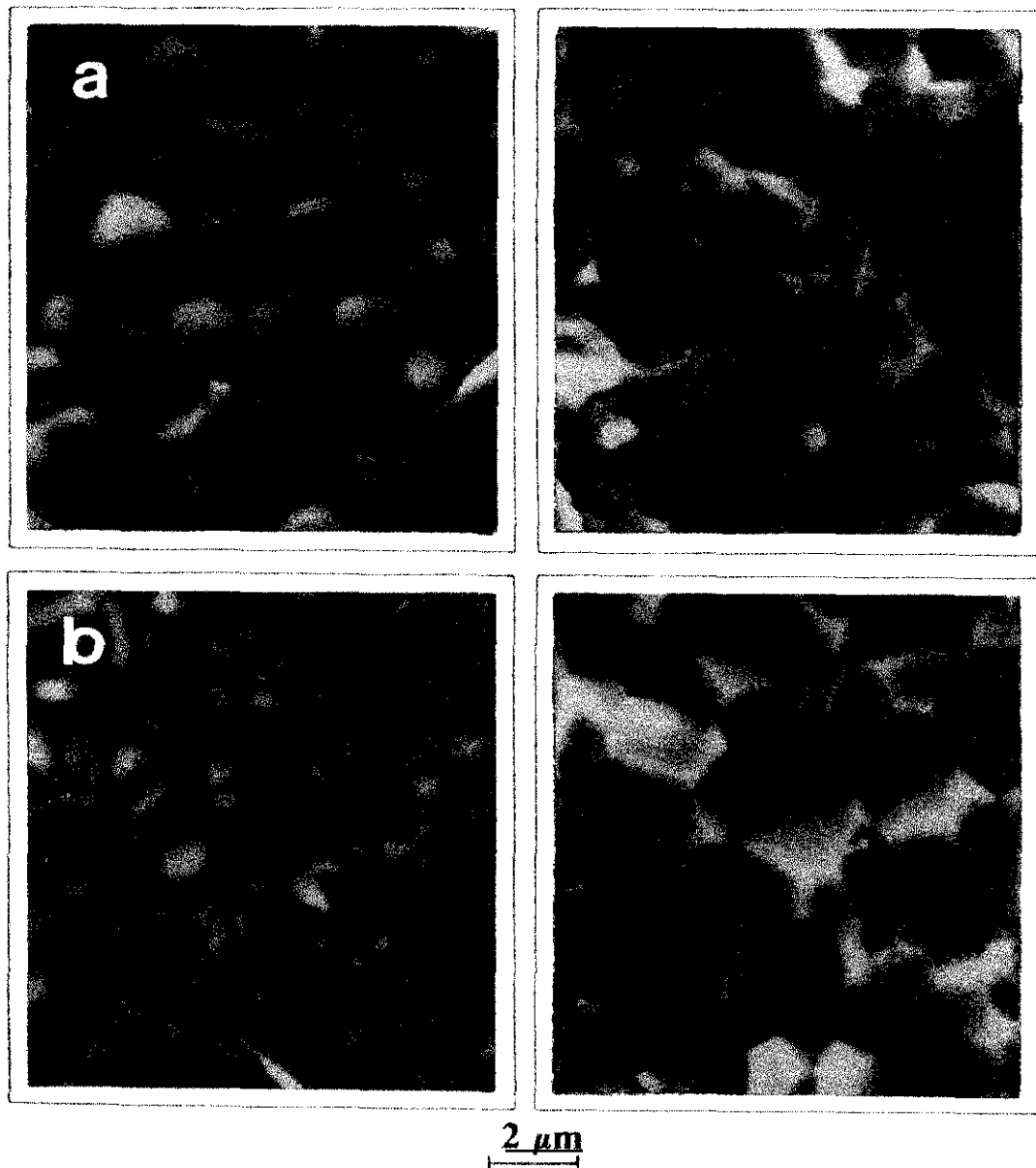


Fig.4.1.62.-Microestructuras de las muestras: a) 1Ti-12CeTZP y b) 10Ti-10CeTZP sometidas a la acción del vapor de agua a 180°C durante más de 1000h.

comportamiento mecánico, ya que la tenacidad  $K_{IC}$ , cuyos valores antes del tratamiento eran de 6.94 y 4.50  $\text{MPa m}^{1/2}$  y pasan a ser de 6.85 y 4.10  $\text{MPa m}^{1/2}$  después del mismo. A la vista de los resultados se puede concluir que no se produce deterioro mecánico alguno por efecto del vapor de agua y se mantiene la fase tetragonal.

*c) Ensayos a baja temperatura.*

Con objeto de conocer la estabilidad mecánica a baja temperatura ( $\text{N}_2$  líquido), se seleccionaron algunas de las muestras de la composición xTi-12CeTZP sinterizadas y pulidas, y se sometieron a dicha temperatura durante 500 h. La fase tetragonal permanecía inalterada y como única fase, tal y como se ha comprobado mediante DRX. En la tabla 4.15 se presentan los parámetros de tenacidad y dureza antes y después del tratamiento a baja temperatura. Se observa que la dureza apenas varía en ninguna de las muestras, manteniéndose prácticamente constante. Tampoco disminuye el valor de  $K_{IC}$  en la muestra de menor contenido de  $\text{TiO}_2$ , 2Ti-12CeTZP, sin embargo, si disminuye en las otras dos composiciones. Los módulos elásticos disminuyen en las tres muestras.

**TABLA 4.15**  
**VALORES DE TENACIDAD  $K_{IC}$  Y DUREZA  $H_v$**   
**EN MUESTRAS SOMETIDAS A BAJA TEMPERATURA**

MUESTRA	Temp./tiempo Sinterización	$K_{IC}$ ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	$H_v$ (GPa)	E (GPa)
2Ti-12CeTZP	1500°C/2h	6.0	9.09	134
	$\text{N}_2$ /500h	<b>6.0</b>	<b>9.01</b>	<b>119</b>
5Ti-12CeTZP	1500°C/2h	5.3	10.60	160
	$\text{N}_2$ /500h	<b>4.0</b>	<b>10.60</b>	<b>127</b>
10Ti-12CeTZP	1500°C/2h	4.7	8.00	145
	$\text{N}_2$ /500h	<b>3.5</b>	<b>8.00</b>	<b>109</b>

#### 4.1.8.2.-Composiciones ricas en $\text{TiO}_2$

También se han caracterizado mecánicamente las composiciones estudiadas, ricas en  $\text{TiO}_2$ , dentro del mismo sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  y que corresponden a la serie  $x\text{Ce-15TiTZP}$  ( $x = 4, 6$  y  $8$  moles%). En la figura 4.1.63 se representan las densidades relativas en función de la temperatura de sinterización y un tiempo fijo de tratamiento de 2 horas para las muestras  $\text{Zr15Ti}$ ,  $4\text{Ce-15TiTZP}$ ,  $6\text{Ce-15TiTZP}$  y  $8\text{Ce-15TiTZP}$ . En las composiciones con 4 y 6 moles % de  $\text{CeO}_2$  se consiguen densidades del orden del 98 % respecto de la teórica entre  $1300$  y  $1400^\circ\text{C}$  y para la composición con 8 moles % la densidad es del orden del 96 %. A partir de  $1400^\circ\text{C}$ , en las muestras dopadas con  $\text{CeO}_2$  la densidad relativa disminuye con el aumento de la temperatura de sinterización. Esta disminución puede ser debida al crecimiento de poros así como a la aparición de nuevas fases junto con la transformación de fase tetragonal a monoclítica (fig. 4.1.11).

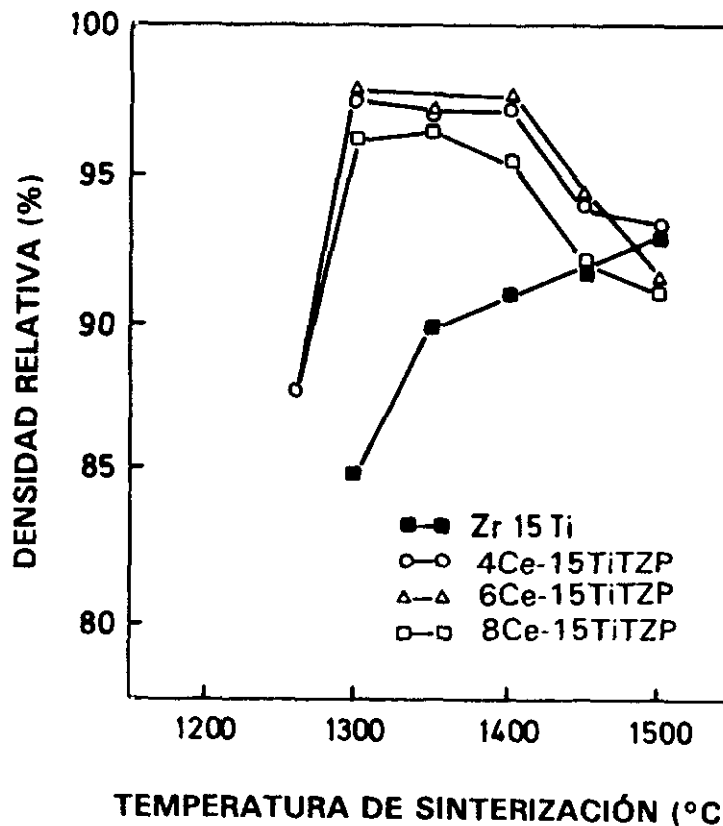


Fig. 4.1.63.-Variación de la densidad relativa con la temperatura

En la Tabla 4.16 se representa las características físicas de algunas de las composiciones estudiadas. Comparando los valores obtenidos en la composición estudiada por Pandolfelli<sup>48</sup> (Zr-16.5TiO<sub>2</sub>-5.6CeO<sub>2</sub>) con una muestra semejante de nuestras composiciones, 6Ce-15TiTZP, se comprueba que son del mismo orden de magnitud e incluso la relación de tetragonalidad c/a. La composición 4Ce-15TiTZP es la que presenta unos parámetros mecánicos más elevados y se ha tomado como referencia para realizar los ensayos sobre la influencia de la temperatura y tiempo de sinterización sobre el factor  $K_{IC}$ .

**TABLA 4.16**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS COMPOSICIONES xCe-15TiTZP**

MUESTRA	Temp./t Sinter.	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	Hv (GPa)	Dens. Rel. (%)
4Ce-15TiTZP	1300/1	6.1	7.82	96
	1300/2	7.0	8.97	98
	1400/2	7.5	8.85	97
	1500/2	7.0	8.8	94
6Ce-15TiTZP	1300/1	4.5	7.97	95
	1300/2	4.8	8.96	98
	1400/2	5.2	8.60	97
	1500/2	5.6	7.47	92
8Ce-15TiTZP	1300/1	4.0	7.00	94
	1300/2	4.3	8.60	96
	1400/2	4.4	8.50	95
	1500/2	3.4	6.78	91

La muestra 4Ce-15TiTZP se ha sometido a un tratamiento de sinterización isotérmica a la temperatura de 1260°C entre 1 y 40 horas, con objeto de conocer su comportamiento mecánico durante dicho periodo de tiempo. Se ha tomado dicha temperatura de 1260°C por ser la de máxima velocidad de densificación, tal y como se aprecia en la figura 4.1.30. En la figura 4.1.64 se representan los valores del factor crítico de intensidad de tensiones,  $K_{IC}$  en función del tiempo de sinterización y el tamaño de grano. Se observa que el tamaño de grano aumenta ligeramente de forma casi lineal con el tiempo de sinterización, estando sus valores comprendidos entre 1.5 y 2.5  $\mu\text{m}$ . También se puede observar cómo para 8 horas de tratamiento de sinterización se obtiene un valor máximo de tenacidad superior a 10  $\text{MPa m}^{1/2}$ . El resto de las composiciones, con 6 y 8 moles % de  $\text{CeO}_2$ , se sometieron igualmente a las mismas condiciones de temperatura y tiempo de sinterización, pero sus valores eran sensiblemente inferiores a los de la composición 4Ce-15TiTZP.

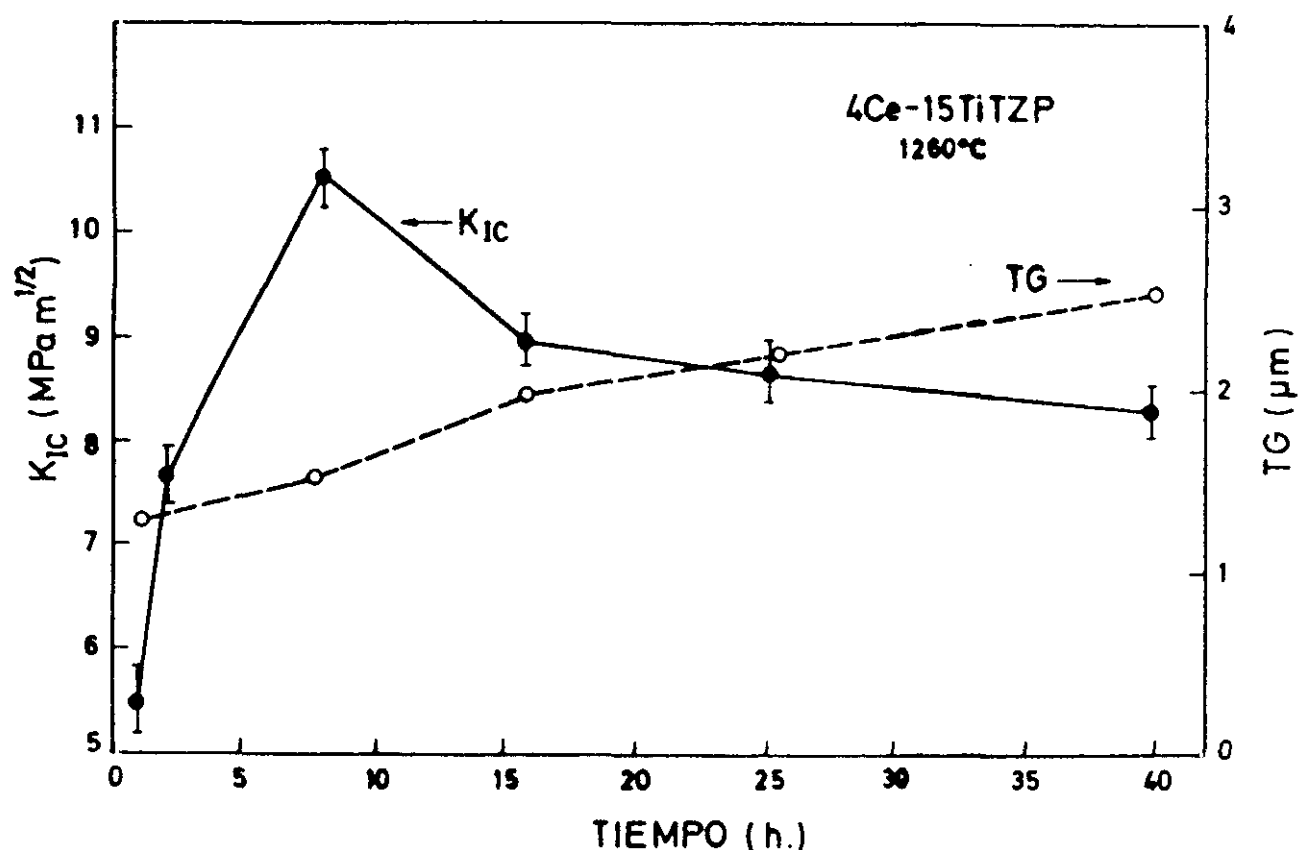


Fig.4.1.64.-Variación de la tenacidad  $K_{IC}$  y el tamaño de grano TG con el tiempo de sinterización.

En la figura 4.1.65 se presentan las microestructuras de fractura de la muestra 4Ce-15TiTZP sinterizada a la temperatura de 1260°C durante 1, 8, 25 y 40 horas. Se observa el cambio de morfología que presenta a medida que va aumentando el tiempo de sinterización.

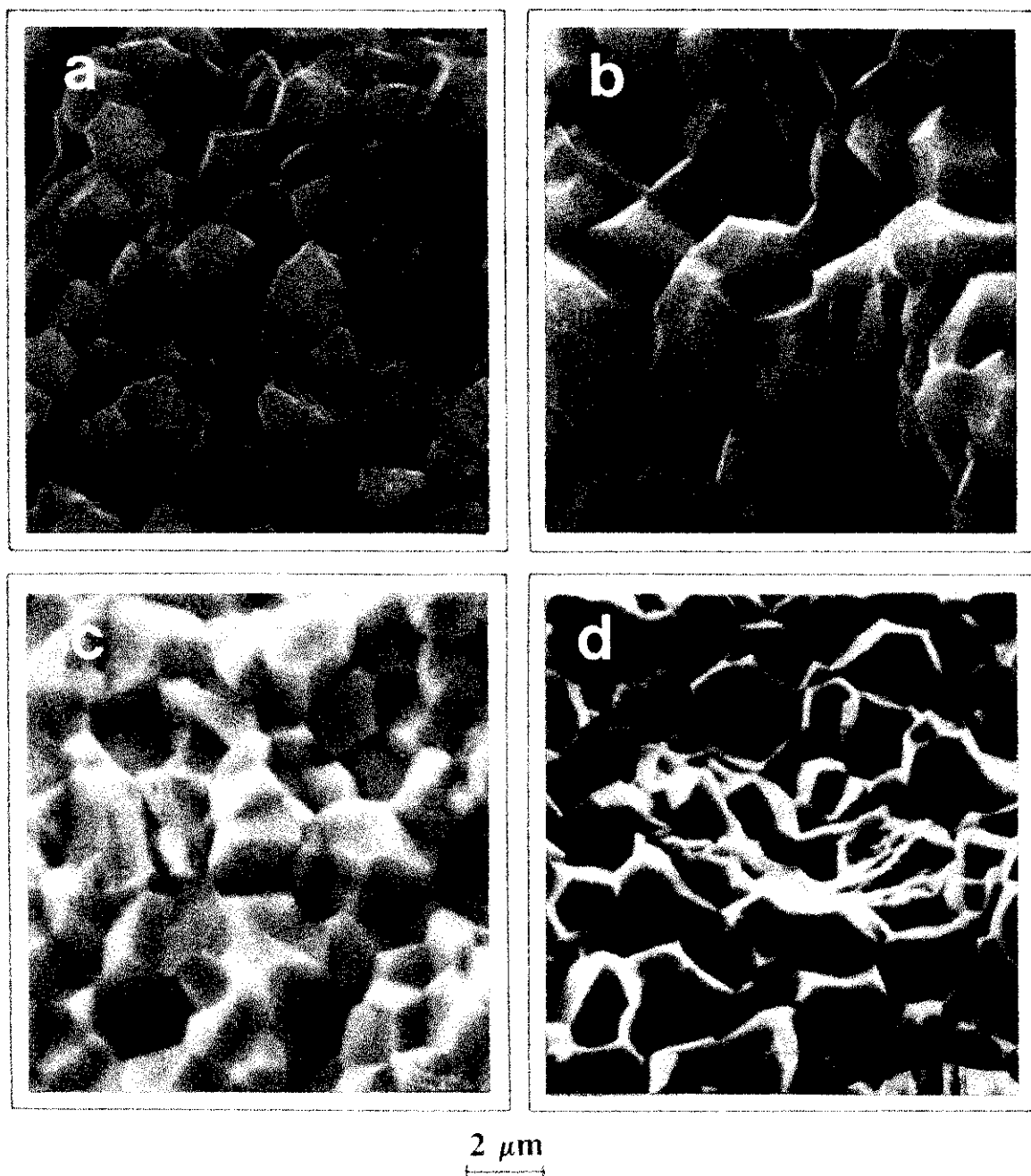


Fig.4.1.65.-Microestructuras de fractura de la muestra 4Ce-15TiTZP sinterizada a 1260°C: a)1h, b)8h, c)25h y d) 40h.

Para un tiempo de sinterización de 1 hora la fractura es prácticamente transgranular, los granos son de forma poligonal y con grandes huecos entre los mismos. Para 8 horas la rotura es más transgranular que la anterior y los granos se encuentran más compactados. En el caso de 40 horas, la morfología de la microestructura es totalmente distinta a las anteriores, los granos han cambiado tanto en la forma como en el tipo de unión que existe entre ellos y su microestructura es menos poligonal.

Con objeto de conocer la estabilidad química y física de las muestras anteriores, previamente sinterizadas a 1260°C/8h, se sometieron a continuación a un tratamiento térmico de 400°C durante 90 horas en aire. En todas las muestras la fase detectada mediante DRX era la fase tetragonal. En la figura 4.1.66 se representa los valores de la tenacidad  $K_{IC}$  antes

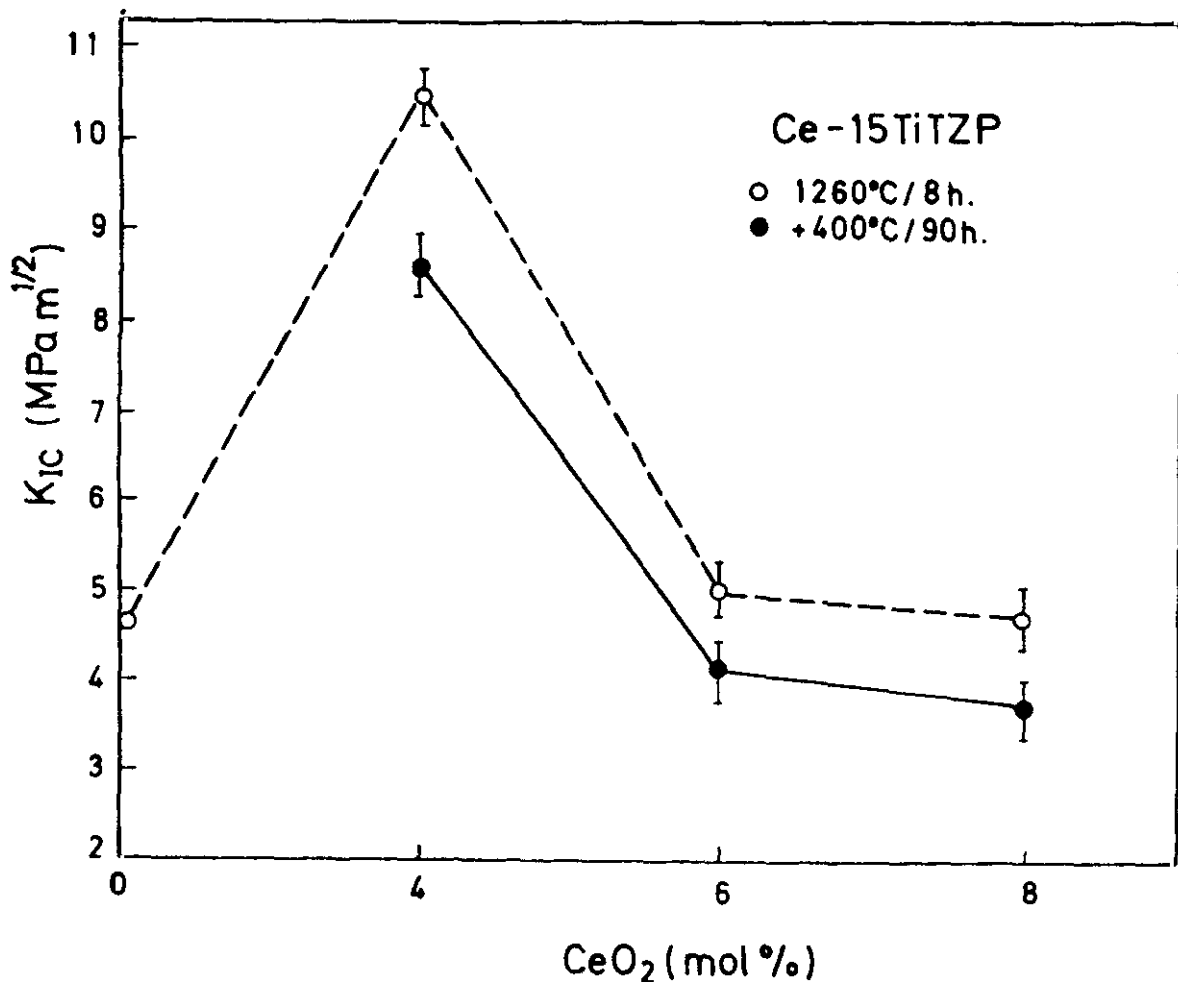


Fig.4.1.66.-Variación de  $K_{IC}$  en muestras sometidas a tratamiento térmico

y después de dicho tratamiento de envejecimiento. Hay que resaltar que la tenacidad, para cada contenido de  $\text{CeO}_2$ , disminuye muy poco en todos los casos respecto al valor original. La muestra 4Ce-15TiTZP mantiene un valor de tenacidad por encima de  $8 \text{ MPam}^{1/2}$ . En la figura 4.1.67 se presentan las observaciones por microscopía óptica de las muestras indentadas con una carga de 300 N. Se observa que la grieta apenas crece en la muestra de 4 moles % de  $\text{CeO}_2$  con una relación de tamaños de grieta / huella  $c/a = 1.40$ , mientras que en las otras muestras, con contenidos de 6 y 8 moles %, la grieta crece bastante con unas relaciones de  $c/a$  de 2.57 y 2.98, lo que justifica sus valores más bajos de  $K_{IC}$ .

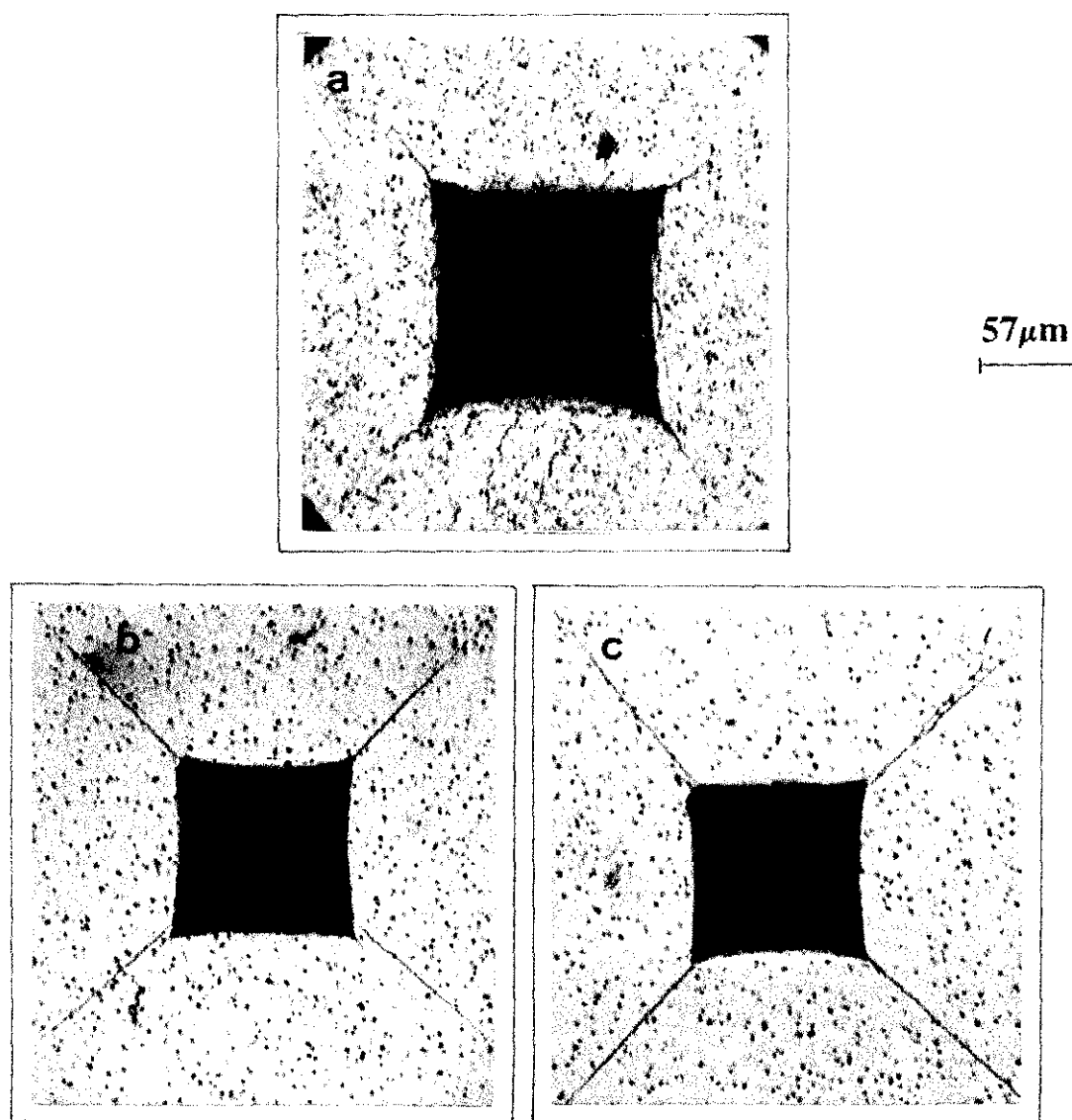


Fig.4.1.67.-Observación óptica de las huellas de indentación:

a) 4Ce-15TiTZP, b) 6Ce-15Ti-TZP y c) 8Ce-15TiTZP



#### 4.1.9.-COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO.

Si bien las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son consideradas como buenos dispositivos para la conversión directa de combustibles sólidos en electricidad con un contenido bastante reducido en emisiones nocivas, sin embargo, aún permanece en cuestión cual es la temperatura más idónea que las hacen operativas (900 a 1000°C). Existe un consenso generalizado de que los fenómenos de polarización en los electrodos son más importantes de resolver que la disminución de la resistencia del electrolito. Por lo tanto, este es un problema prioritario a solventar para después disminuir, en lo posible, la temperatura de trabajo de estas pilas.

Se cree, y en ello están encaminados muchos esfuerzos, que electrodos con un adecuado nivel de conducción mixta (iónica + electrónica) pueden ser la clave para mejorar las cinéticas de reacción en los mismos a temperaturas sustancialmente reducidas. Mogensen y col<sup>55</sup> han establecido una serie de requerimientos que este tipo de electrodos, denominados MIEC (*Mixed Ionic Electronic Conductors*), deben reunir para poder utilizarse en *pilas de combustible y electrolizadores*. Los requerimientos mínimos exigibles son, entre otros, los siguientes:

- Conductividad iónica mayor o igual a  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  y conductividad electrónica de, al menos,  $100 \text{ Scm}^{-1}$  a las temperaturas de trabajo.
- Estabilidad dimensional y termodinámica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno.
- Buen acoplamiento con el coeficiente de expansión térmica del electrolito.
- Compatibilidad química con el electrolito a las temperaturas de trabajo.
- Alta actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno y la oxidación del combustible en ánodo y cátodo, respectivamente.

Dichos autores<sup>55</sup> creen que materiales cerámicos basados en  $\text{CeO}_2$  dopados con cationes trivalentes pueden reunir todos estos requerimientos y, de hecho, su comportamiento en una pila SOFC alimentada con metano y agua ( $\text{CH}_4 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$ ) era razonablemente bueno<sup>56-58</sup>. Dicho comportamiento fue atribuido a la conductividad mixta  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{e}^-$  producida como consecuencia de una fuerte desviación de la estequiometría a temperaturas elevadas en

atmósfera reductora. Se consideró que cuanto mayor fuese la conductividad del material basado en  $\text{CeO}_2$  mejor sería su comportamiento como electrodo y esto se consigue cuando el  $\text{CeO}_2$  se dopa con cationes de valencia más baja que el  $\text{Ce}^{4+}$ . Sin embargo, esto tiene el inconveniente de que cuanto más alta es la conductividad iónica menor será su conductividad electrónica, por lo que se debe elegir con cuidado cual es el dopante más adecuado que de el mejor efecto combinado de ambos tipos de conductividad. Por otra parte, el  $\text{CeO}_2$  tiene un elevado coeficiente de expansión térmica por lo que su acoplamiento al electrolito se hace difícil y, como consecuencia, el electrodo acaba despegándose.

Otros intentos fueron llevados a cabo por Tuller y Spears<sup>59</sup> tomando como base las estructuras de tipo pirocloro en compuestos  $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Rn}_x)_2\text{O}_{7-y}$  como posibles cátodos. El resultado fue que mientras a altas presiones parciales de  $\text{O}_2$  las cinéticas redox eran mejoradas, sin embargo, a bajas presiones se producían reacciones de descomposición de las fases.

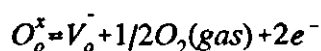
Por lo tanto, a la vista de los argumentos mantenidos sobre los materiales basados en  $\text{CeO}_2$ , el estudio de las propiedades eléctricas de materiales en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$  se basa, precisamente, en la capacidad del  $\text{Ce}^{4+}$  para pasar a  $\text{Ce}^{3+}$  incluso en aire y, además, la del  $\text{Ti}^{4+}$  que podrá reducirse a  $\text{Ti}^{3+}$  en atmósferas reductoras potenciando, así, la conductividad electrónica al aumentar la concentración de defectos. Con ello tenemos en los materiales sinterizados en aire una determinada conductividad iónica producida por las vacantes de iones oxígeno generadas por la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  y, por otro lado, una conductividad electrónica a bajas presiones parciales de oxígeno inducida por los procesos redox de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ .

Las medidas de impedancia fueron puestas en el plano complejo y las contribuciones del interior de grano, borde de grano y electrodo pudieron ser separadas usándo un impedancímetro (3.3.13.2). A pesar de ello, puesto que la conductividad que se tiene en cuenta en condiciones de trabajo de las pilas SOFCs es la conductividad total, esta es la que tomaremos como referencia en nuestros experimentos en aire y en condiciones reductoras.

#### 4.1.9.1.-Conductividad total en aire.

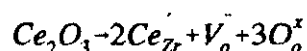
Utilizando la simbología de Kröger y Vink, la reducción que se produce del  $\text{CeO}_2$  en

aire se puede escribir de siguiente manera:



en donde  $O_o^x$  es un ion  $O^{2-}$  en su sitio normal de la red de  $CeO_2$  y  $V_o^{\cdot\cdot}$  es una vacante de ión oxígeno positiva y doblemente cargada.

Por otra parte, la conductividad electrónica es inducida cuando el  $CeO_2$  se reduce de acuerdo con la ecuación anterior. Pero se genera oxígeno adicional cuando dopantes de valencia más baja de 4 se incorporan en la red de circonia, es decir, en este caso el  $Ce_2O_3$  formado en la reducción del  $CeO_2$  actúa como dopante, de acuerdo con la siguiente reacción:



en donde  $Ce_{Zr}'$  es un ión  $Ce^{3+}$  ocupando un sitio de  $Zr^{4+}$  en la red y las vacantes formadas como consecuencia de este dopado desplazarían la reacción primera hacia la izquierda, con lo que la conductividad electrónica disminuirá.

La figura 4.1.68 muestra algunos resultados de espectroscopía de impedancia compleja a  $400^\circ C$  en aire para la composición  $Zr_{12}Ce$ , en función del contenido de  $TiO_2$  para una temperatura de sinterización de  $1400^\circ C$ . En principio, puesto que se presentan los clásicos semicírculos en función de la frecuencia, se puede decir que su comportamiento es predominantemente iónico, sin embargo, su conductividad eléctrica es bastante baja (la temperatura de medida es  $400^\circ C$ ) ya que la concentración de vacantes de iones oxígeno también lo es. De esta figura se deduce que la resistencia en el interior de los granos, primer arco, varía relativamente poco, pero la resistencia en borde de grano aumenta considerablemente y por tanto, la conductividad total disminuye conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$ .

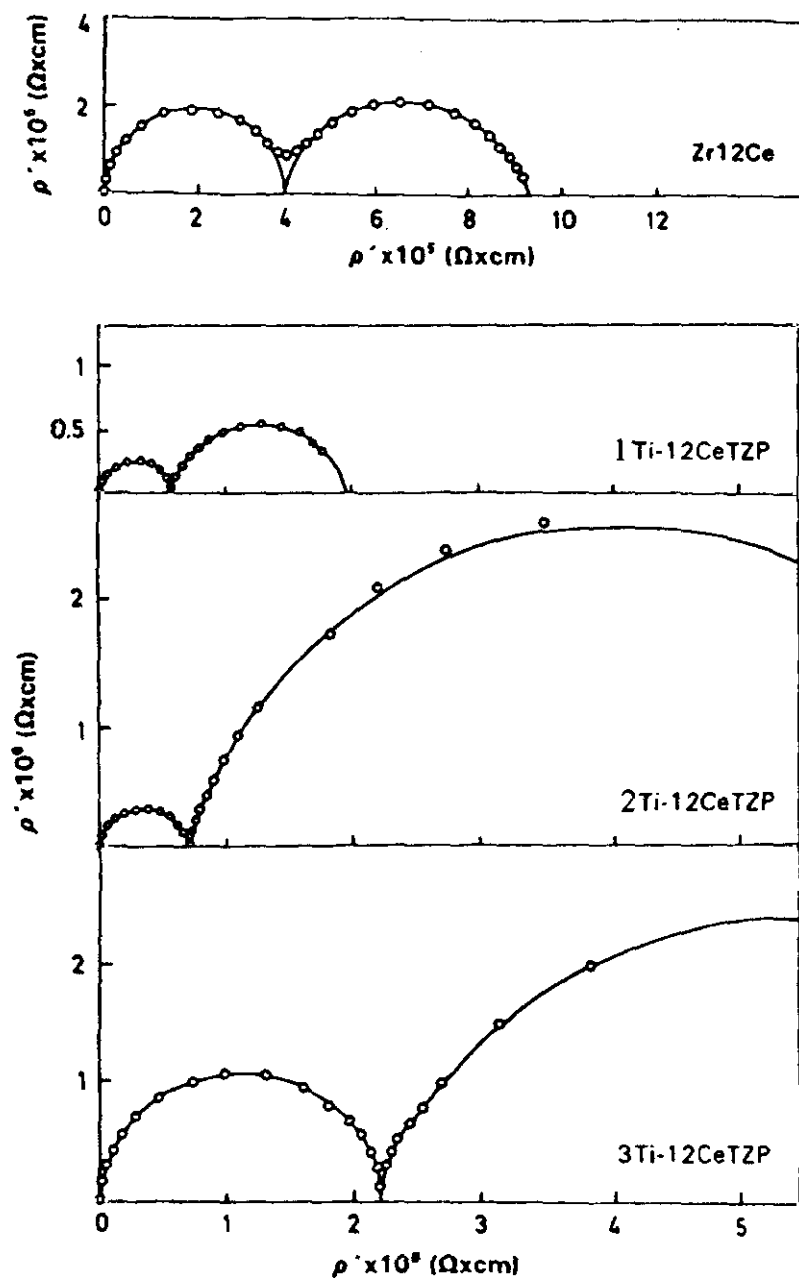


Fig.4.1.68.-Semirculos de impedancia compleja.

La figura 4.1.69 muestra la variación de la conductividad total, medida a  $1000^\circ\text{C}$ , en función del contenido en  $\text{TiO}_2$ . Como se puede ver, la conductividad es extraordinariamente alta ( $6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) si se tiene en cuenta que ninguno de los cationes dopantes (valencia 4+) conduce a la formación de vacantes de iones oxígeno.

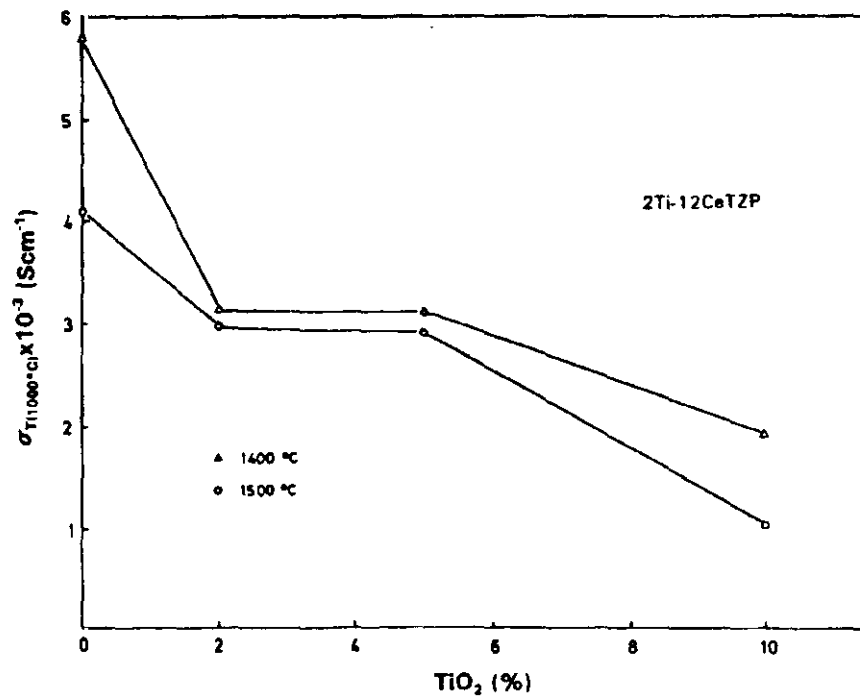


Fig.4.1.69.-Variación de la conductividad total a 1000°C en función del % de  $\text{TiO}_2$ .

La figura 4.1.70 muestra las rectas de Arrhenius de la variación de la conductividad con la temperatura y cuya pendiente varía con el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

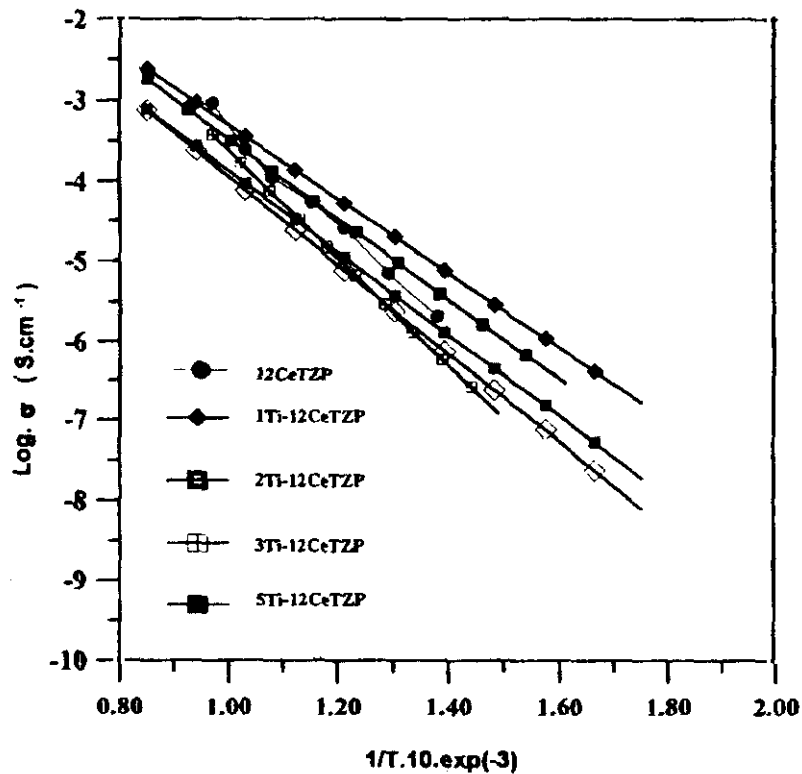


Fig 4.1.70.-Rectas de Arrhenius de las muestras sinterizadas a 1400°C.

En la tabla 4.17 se representan los valores de la energía de activación, obtenidos de dichas pendientes y los valores de conductividad total a 1000°C. La energía de activación de  $1 \pm 0.1$  eV se corresponde con un proceso de conducción eléctrica mediante vacantes de iones

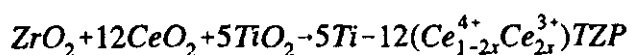
**TABLA 4.17**  
**VALORES DE ENERGIA DE ACTIVACIÓN**  
**Y CONDUCTIVIDAD TOTAL  $\sigma_T(1000^\circ\text{C})$**

MUESTRA	Ea(eV)	$\sigma_T$ (Scm <sup>-1</sup> )
Zr12Ce	1.12	$6.70 \times 10^{-2}$
1Ti-12CeTZP	1.12	$5.26 \times 10^{-3}$
2Ti-12CeTZP	0.97	$3.89 \times 10^{-3}$
3Ti-12CeTZP	1.11	$3.00 \times 10^{-3}$
5Ti-12CeTZP	1.06	$3.06 \times 10^{-3}$
10Ti-12CeTZP	1.12	$1.84 \times 10^{-3}$

oxígeno.<sup>60,61</sup> Estos resultados nos llevan a considerar que, después de la sinterización en aire, la solución sólida de circonia tetragonal conteniendo 5 TiO<sub>2</sub>, y 12CeO<sub>2</sub> se podría formular como sigue:



en el supuesto de una solución sólida sustitucional sin la formación de vacantes de iones oxígeno, o bien esta otra:



en la que habría una concentración de vacantes de iones oxígeno  $V_O$  que dependería del nivel de reducción del  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ . El  $Ti^{4+}$  en aire permanece inalterado como ya se vio mediante XPS (4.1.7.1), por lo que el color gris azulado de las muestras sinterizadas se debe a la reducción del  $Ce^{4+}$ .

#### 4.1.9.2.-Conductividad total en condiciones reductoras.

La figura 4.1.71 muestra la variación de la conductividad total de la circonia tetragonal 12Ce-TZP en función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. Hay dos tramos bien diferenciados, en el primero de ellos en el que la conductividad es independiente de la  $P_{O_2}$  y un segundo tramo en el que la conductividad aumenta conforme disminuye la  $P_{O_2}$ .

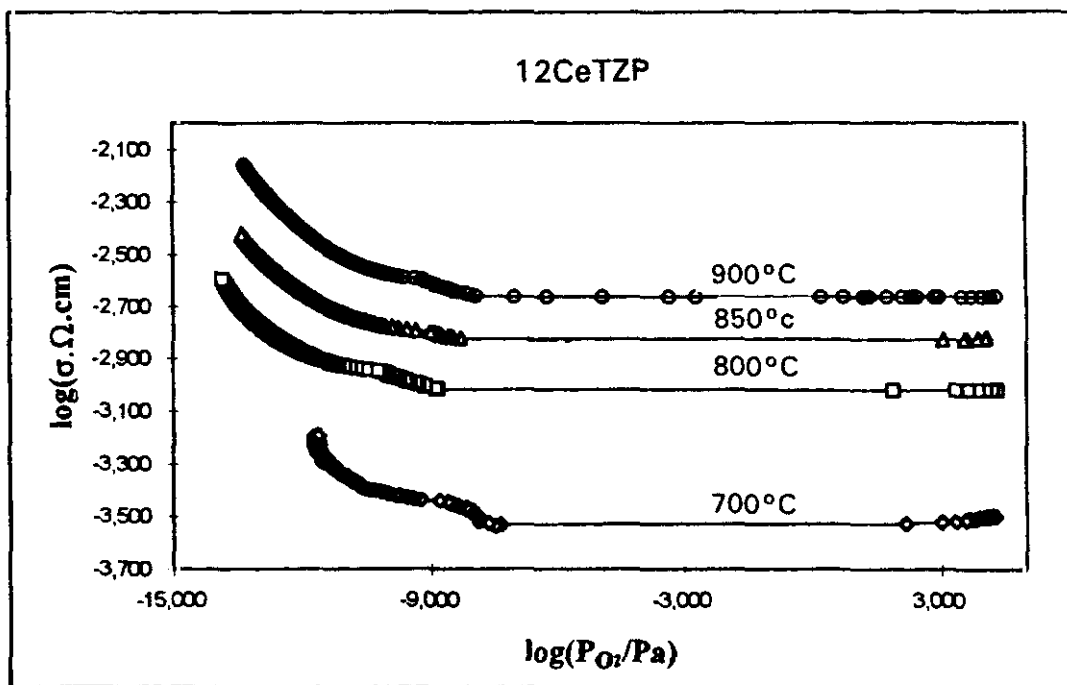


Fig.4.1.71.-Conductividad en función de la  $P_{O_2}$  de la muestra 12Ce-TZP.

Esta misma tendencia se muestra para las composiciones 5Ti-12CeTZP y 10Ti-12CeTZP, como se muestra en las figuras 4.1.72 a y b, es decir, hasta una determinada presión parcial de oxígeno los materiales de circonia tetragonal se comportan como conductores iónicos y a partir de un determinado valor de  $P_{O_2}$  como conductores electrónicos. Este comportamiento depende fuertemente de la temperatura de medida. En la composición 10Ti-12CeTZP el

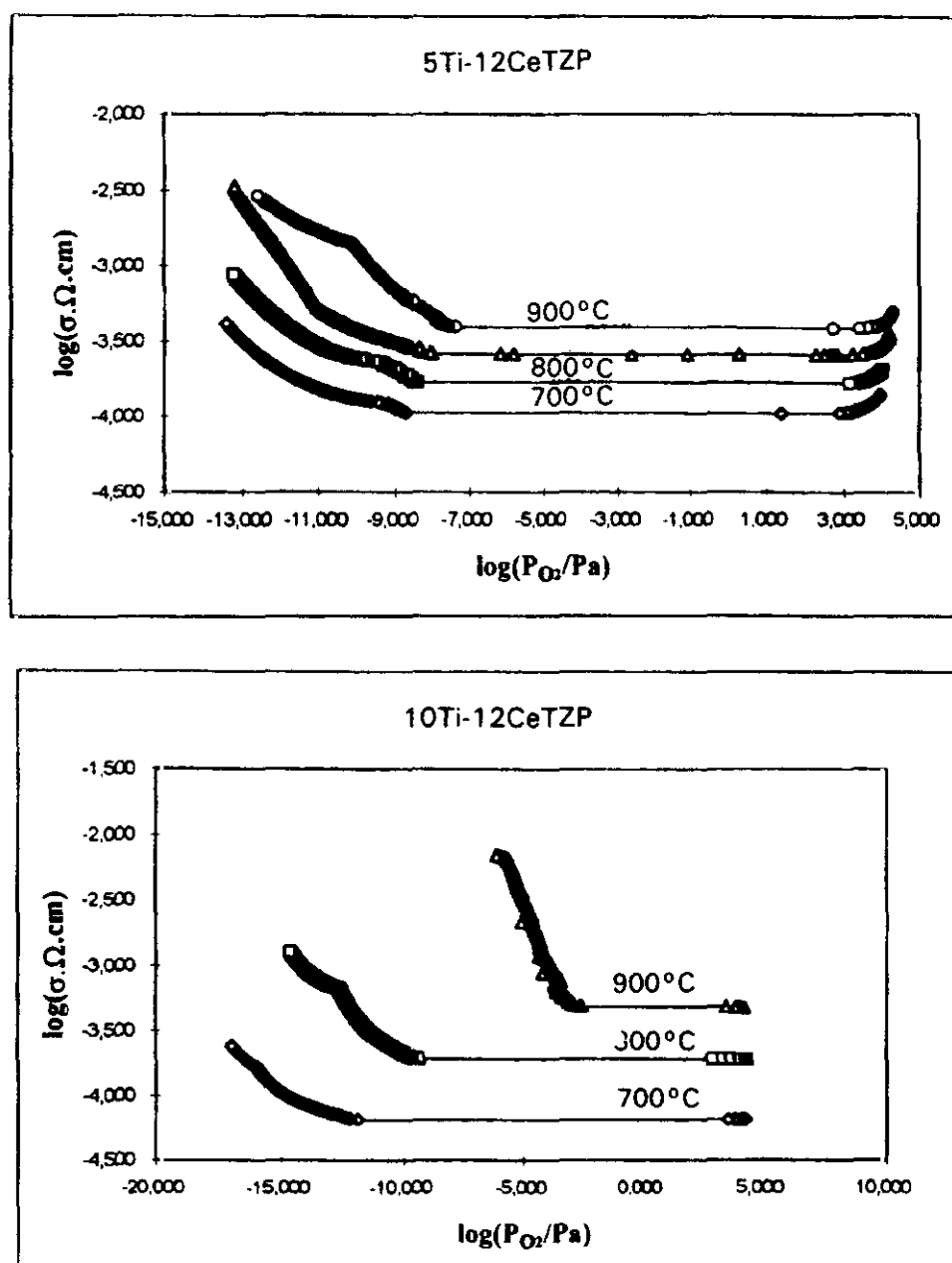


Fig.4.1.72.-Variación de la conductividad en función de  $P_{O_2}$ : a) 5Ti-12CeTZP y b) 10Ti-12CeTZP.



dominio iónico disminuye conforme aumenta la temperatura, desde una presión parcial de oxígeno de  $\sim 10^{-12}$  Pa a  $700^{\circ}\text{C}$  hasta aproximadamente  $10^{-3}$  Pa a  $900^{\circ}\text{C}$ . En las otras composiciones también ocurre un comportamiento parecido pero no de forma tan espectacular.

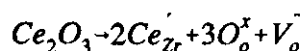
En una primera apreciación se puede decir que estos materiales, después de sinterizados convencionalmente en aire, se comportan como conductores mixtos de tal manera que hasta presiones parciales de, aproximadamente,  $10^{-10}$  Pa y temperaturas no superiores a  $700^{\circ}\text{C}$ , son enteramente iónicos y para presiones parciales de oxígeno más bajas de  $10^{-10}$  Pa y temperaturas  $> 800^{\circ}\text{C}$  los materiales son conductores electrónicos de tipo-n. También es de señalar que el proceso de conducción electrónico muestra una dependencia de la  $P_{\text{O}_2}$  según una pendiente de  $-1/6$  ó  $-1/4$  según sea la concentración de defectos y la temperatura. Mientras en las muestras 12Ce-TZP y 5Ti-12CeTZP la dependencia de la conductividad tipo-n es de  $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$  en todo el intervalo de temperaturas, para la composición 10Ti-12CeTZP parece existir una evolución de la pendiente de  $\sim -1/6$  a  $700^{\circ}\text{C}$  hasta  $-1/4$  ó  $-1/2$  a  $900^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.9.3.-Discusión.

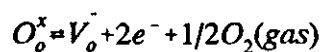
El comportamiento eléctrico de los materiales basados en circonia tetragonal del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$  sinterizados en aire es distinto según se considere el ambiente en los que estén funcionando. En virtud del nivel de reducción del  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  que llevaría a considerar al  $\text{Ce}^{3+}$  como catión dopante generador de vacantes de iones oxígeno (el  $\text{Ti}^{4+}$  no cambia de estado de oxidación durante la sinterización) el material, cuya formulación es  $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$  pasa a ser  $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Ce}_{x-2z}^{4+}\text{Ce}_{2z}^{3+}\text{Ti}_y\text{O}_{2-z}$  después de sinterizado en aire, se comporta como un conductor iónico en el que la conductividad tiene lugar por el movimiento de los iones oxígeno via vacantes y, para una temperatura determinada, su valor viene definido por la concentración de vacantes de iones oxígeno  $\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}$ , las cuales se han formado para compensar las cargas de defectos cuando  $\text{Ce}^{3+}$  sustituye al  $\text{Zr}^{4+}$  en la red de la circonia tetragonal (ver figuras 4.1.68 a 4.1.70 y tabla 4.17).

Para estudiar el comportamiento eléctrico de estos materiales en atmósferas reductoras, se deben hacer antes algunas consideraciones teóricas. La introducción de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  en la red de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal da lugar a la formación de vacantes en dicha red, es decir,

como ya se expresó con anterioridad:



y el siguiente equilibrio hay que asumirlo siempre dentro del cristal con la atmósfera circundante:



Aplicando la ley de acción de masas a dicho equilibrio y considerando, en una primera aproximación, que la concentración se puede asimilar a la actividad, tenemos:

$$K = [V_o^-] n^2 P_{O_2}^{1/2}$$

siendo  $n$ , la concentración de electrones. Como ha de mantenerse la electroneutralidad de la red, entonces, habremos de considerar también el siguiente equilibrio:

$$2[V_o^-] = n + [Ce_{Zr}']$$

La conductividad eléctrica total  $\sigma_t$  viene dada por:

$$\sigma_t = [V_o^-] 2q\mu V_o^- + nq\mu e'$$

en donde  $\mu V_o^-$  y  $\mu e'$  son las movilidades de las vacantes y de los electrones, respectivamente. En función de la concentración de defectos y de la  $P_{O_2}$ , se pueden dar hasta tres etapas distintas como se representa en la figura 4.1.73. En condiciones fuertemente

oxidantes la conductividad, predominantemente iónica  $\sigma_i$ , se mantiene constante. Conforme aumenta la contribución electrónica  $\sigma_e$ , es decir, conforme baja la  $P_{O_2}$ , se pueden dar dos comportamientos sucesivos:

Si

$$n \ll [Ce'_{Zr}]; \sigma_e \gg \sigma_i; \sigma_i = nq\mu e' = \mu e' q (2K/[Ce'_{Zr}])^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

Si

$$n \gg [Ce'_{Zr}]; \sigma_e \gg \sigma_i; \sigma_i = (2K)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

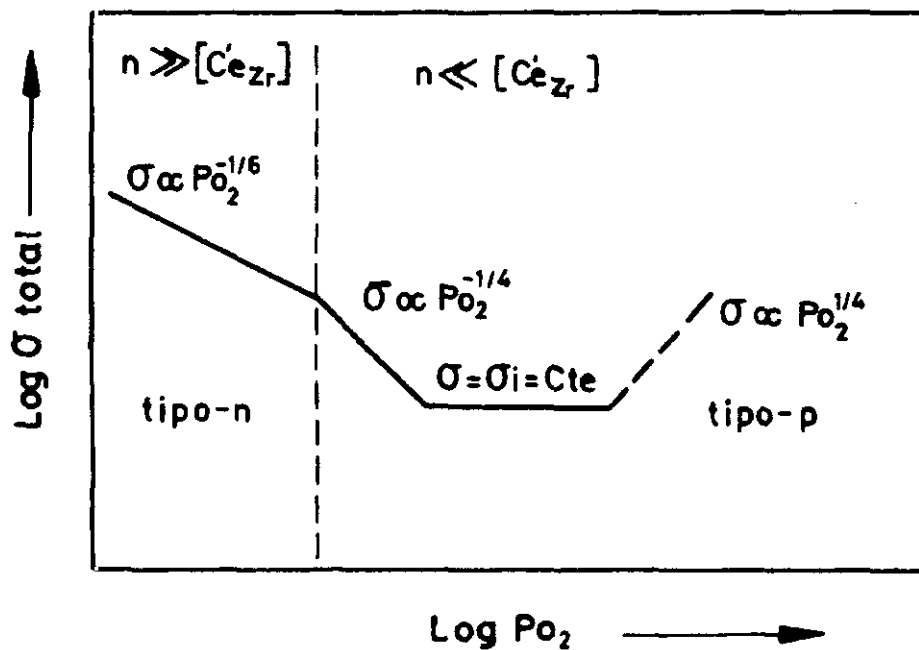


Fig. 4.1.73.-Variación de la conductividad con la  $P_{O_2}$ , según la concentración de defectos.

En la práctica algunos fenómenos no suceden a veces como dice la teoría y así se podría decir del comportamiento de nuestros materiales. Desde luego se ha de partir de la base de que, según los estudios difractométricos sobre las muestras sinterizadas, los

materiales están formados por circonia tetragonal  $Zr_{0.83}Ce_{0.12-x}Ti_{0.05}O_2$  y una fase cúbica tipo pirocloro  $Zr_2Ce_2O_7$  formada a alta temperatura por reacción de  $ZrO_2$  con  $Ce_2O_3$ , el cual procede de la reducción del  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  que es estable a temperatura ambiente y que es la responsable de la conductividad iónica del material en aire y en atmósferas de oxígeno moderadas o altamente oxidantes. Por tanto, el valor constante de la conductividad en esas condiciones corresponde a la conductividad iónica y viene determinada por la cantidad de vacantes de iones oxígeno o, lo que es lo mismo, por la cantidad de  $Ce_2O_3$  formado en el proceso de reducción del  $CeO_2$ .

Como se puede observar en la figura 4.1.71 el dominio iónico se va estrechando conforme aumenta la temperatura y, a partir de una  $P_{O_2}$  determinada, la conductividad aumenta según  $P_{O_2}^{-1/6}$  o próxima. En las composiciones 5Ti-12CeTZP y 10Ti-12CeTZP la tendencia es la misma. Una amplia región de conductividad independiente de la  $P_{O_2}$ , hasta aproximadamente  $10^{-10}$  Pa a  $700^\circ C$  y hasta  $10^{-2}$  Pa a  $900^\circ C$  en el caso de la composición 10Ti-12CeTZP, que se puede atribuir a la conductividad iónica del material y, más allá de estos límites, hay una región en la que la conductividad eléctrica tipo n aumenta según una potencia de  $P_{O_2}^{-1/n}$  que, de acuerdo con la figura 4.1.74 evoluciona desde  $-1/6$  a aproximadamente  $-1/4$  en función de la temperatura. La magnitud del dominio de la conductividad iónica disminuye conforme aumenta el contenido en  $TiO_2$ . A altas presiones parciales de oxígeno hay evidencia de conductividad electrónica tipo-p en la 5Ti-12CeTZP.

En las composiciones 12Ce-TZP y 5Ti-12CeTZP el comportamiento eléctrico en condiciones reductoras es muy similar en todo el intervalo de temperaturas estudiado, es decir, la transición de condiciones oxidantes a reductoras se presenta para una  $P_{O_2}$  muy parecida,  $\sim 10^{-8}$  Pa, y la conductividad eléctrica tipo-n varía según una potencia de la  $P_{O_2}$  entre  $-1/6$  y  $-1/4$ . En el caso de la composición 10Ti-12CeTZP el comportamiento eléctrico en función de la temperatura es mucho más cambiante de tal manera que, por encima de  $800^\circ C$ , la dependencia de esta con  $P_{O_2}$  se hace según una potencia próxima de  $-1/2$ . Este cambio abrupto de la conductividad coincide con la posible iniciación de un segundo proceso de reducción, el del  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  que es aditivo al del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ . Esta suposición es bastante consistente con los resultados obtenidos por otros autores mediante la técnica de EPR sobre muestras de circonia estabilizada con cal y que contenía impurezas de titania<sup>62</sup>, que había sido recocida a  $1100^\circ C$  a presiones parciales de oxígeno del orden de  $10^{-9}$  Pa.

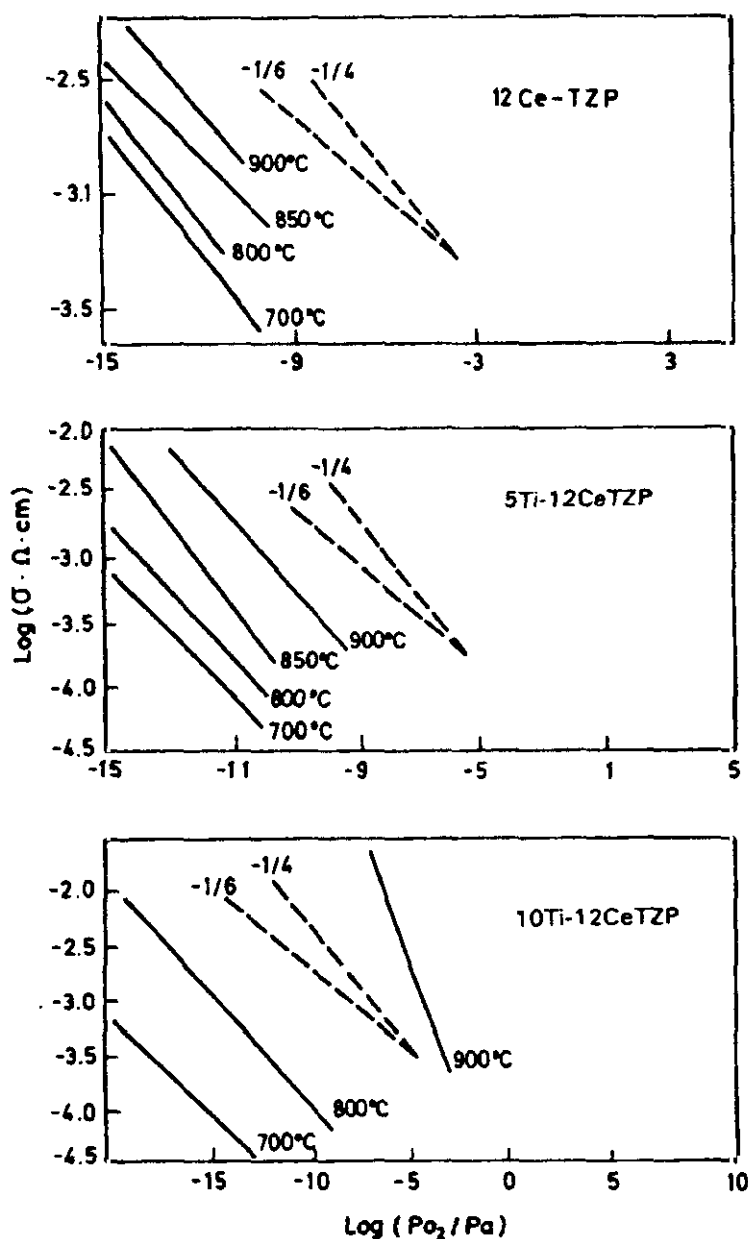


Fig.4.1.74. Variación de la conductividad en función de la temperatura.

En ellas el  $\text{Ti}^{4+}$  había sido reducido totalmente a  $\text{Ti}^{3+}$ . Un fenómeno semejante fue encontrado también por Tuller y Spears en materiales basados en titanato-rutenato de gadolinio con estructura de pirocloro<sup>63</sup>, y el cambio en la conductividad se producía a aproximadamente  $10^{-5}$  Pa entre 700 y 1000°C. Si bien no se ha determinado la energía de activación para la conducción electrónica tipo n, sin embargo, su dependencia con la  $P_{O_2}$  nos permite asumir que el mecanismo de conducción sea el de *pequeño polarón*.

#### 4.1.10.-REFERENCIAS

1. V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues and R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, 26, 5327-34 (1991).
2. K.H. Hausner and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 6, 1044-46 (1989).
3. R. Ruh and H. J. Garret, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 257-60 (1967).
4. A.H. Heuer and M. Ruhle, *Advances in Ceramics*, Vol 12, 1-13 (1983).
5. T.K. Gupta et al., *J. Mater. Sci.*, 12, 2421-26 (1977).
6. K. Tsukuma and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, 20, 1178-84 (1985).
7. W. Pyda and K. Haberkro, *Ceram. Int.*, 13, 113-118 (1978).
8. J. E. Burke et al., *Mater. Sci. Res.*, 13, 417-25 (1979).
9. P. Li, I.W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1281-84 (1994).
10. J.P. Guha and D. Kolar, *J. Am. Ceram. Soc.* 56, 5 (1973).
11. W. D. Kingery and B. Francois in *Sintering and Related Phenomena*. Edit. by G.C. Kuczynske, N.A. Hooton and G.F. Gibbon. Gordon Breach, N. Y. (1967)
12. M.M. Ruhle and A.H. Heuer, *Science and Technology of Zirconia II.*, pp 14-32 N. Clausen, M. Ruhle and A.H. Heuer, Eds., Columbus, O H, USA. The Am. Ceram. Soc., Inc (1984).
13. A.G. Evans and R. Cannon, *Acta Met.*, 34 (5), 761-800 (1986).
14. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki, *Solid State Ionics*, 3/4, 489-93 (1981).
15. M. Watanabe, S. Jio and I. Fukuura, *Science and Technology of Zirconia II.*, N. Clausen, M. Ruhle and A.H. Heuer, pp391-98. Edit., Columbus, O H, USA. The Am. Ceram. Soc., Inc (1984).
16. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (3) 198-202 (1986).
17. M. T. Hernández, J. R. Jurado, P. Durán y J. G. Fierro, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1254-8 (1991).
18. T.T. Lepisto and J.A. Mantyla, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10, 658-67 (1989).
19. M. Matsui, M. Masuda, T. Soma and I. Oda, *Science and Technology of Zirconia III*, 607-614. Edit S. Somiga, N. Yamamoto and H. Yanagida, Westerville, OH, USA, The Am. Ceram. Soc. Inc., (1988).

- 
20. H.Schlibert and G. Petzow, Science and Technology of Zirconia III, 21-28 Edit S. Sonija, N. Yamamoto and H. Yanagida, 21-28 Westerville, OH, USA, J. Am. Ceram. Soc. Inc., (1988).
  21. S. Schmalider and H. Schubert, J. Am. Ceram. Soc., 69 (7) 534-40 (1986).
  22. M. Matsui, T. Soma and I. Oda, Science and Technology of Zirconia II, 371-81 N. Clausen, M. Ruhle and A.H. Heuer. Edit. Columbus, OH, USA, The Am. Ceram. Soc. Inc, (1984).
  23. H. Shubert, Ph.D Thesis, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, 1987.
  24. J.W. Chistian, The Theory of Phase Transformation in Metals and All. Vol. 1, 2nd edition, Elmsford, N.Y.USA, Pergamon Press, 1975.
  25. S. Schmalider, Ph.D Thesis, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, 1987
  26. H. Schubert. Zirconia Ceramics, 7, 65-81 (1986).
  27. F.F. Lange, G.L. Dunlop and B.I. Davis, J. Am. Ceram. Soc., 68, 237-40 (1986).
  28. T. Sato and M. Shimada, J. Mater. Sci., 20 (11) 3988-92 (1985).
  29. M. Hirano, Trans. Brit. Ceram. J., 91, 139-47 (1992).
  30. K. Asami and K. Hashimoto, Corros, Sci., 17, 559-70 (1977).
  31. K. Asami and K. Hashimoto, Corros, Sci., 17, 713-23 (1977).
  32. S. Ishida, M. Wakamatsu and N. Takeuchi, Avances in Ceramics, Vol. 243, 1023-31 Science and Tehnology of Zirconia III. Edit. S. Somija, N. Yamamoto and H. Yanagida, Edit. Am. Ceram. Soc. Inc Westerville, OH, USA, 1023-31 (1988).
  33. J.F. Li, R. Watavabe, B.P. Zhang, K.Asami and K. Hashimoto, J. Am. Ceram. Soc., 79, 3109-12 (1996).
  34. M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somiya, J. Mater. Sci. Lett., 6 (4) 465-67 (1987).
  35. Y. S. Li, P. C. Wang an K. A. R. Michel, Appl. Surf. Sci., 89 263-69 (1995).
  36. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg in " Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, (1979).
  37. D. Briggs and J.C. Rivlere, "Practica Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", p 87. Edit. by D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley and Song, NY, 1983).

38. G. Praline, B.E. Koel, R.L. Hance, H.I. Lee and J.M. White, *J. Electron Spectrosc. Relati. Phenom.*, **21**, **17** (1980).
39. D.D. Sarma and C.N.R.Rao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **20**, **80** (1980).
40. G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **27** (11) 5057-66 (1992).
41. C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond and L.H. Gale, *SIA, Smit, Interfase Anal.*, **3**, 211-25 (1981).
42. J.E. Bailey, *Proc. Roy. Soc.*, **279A**, 390 (1964).
43. E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava, *Phys. Status Sol.*, **9**, **A21** (1974).
44. D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, *Acta Met.*, 1649 **27** (1979).
45. A.G. Evans and A.G. Heuer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **241** **63** (1980).
46. A.G. Evans, N. Burlingame and M. Drory, *Acta Met.*, 477 **29** (1981).
47. W. Pyda and K. Haberko, *Ceramics International* 113-118 **13** (1987).
48. V.C. Pandolfelli, *Euro. Ceramics*. 2161 Vol.2, *Properties of Ceramics*. Ed. by Elsevier Appl. Sci. U.K. (1989).
49. K. Haberko, W. Pyda and M. Bucko, *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. Ed. by P. Vicenzini. Ed. Elsevier Science Publishers B.V. (1991).
50. M. Watanabe, S. Lio and I. Fuknura, in *Advances in Ceramics*, Vol.12, *Science and Technology of Zirconia*. p 391, Edit by Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. The Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH, (1984).
51. F.F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **240** **17** (1982).
52. H.Y. Yu and S.Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 537 **70** (1987).
53. P. E. R. Morel and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 341 **72** (1988).
54. R.H. Hannink and M.V. Swain, *J. Mater. Sci.*, 1428 **16** (1981).
55. M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hausen and G. Morgan Sen., *2nd International Symposium on SOFCs*, 447-50 Ed. by S.C. Singhal, The Electrochemical Soc. Inc. (1990).
56. M. Mogesen, B. Kindl and B.M. Hausen, en "Program and abstracts of 1990 Fuel Cell Seminaar" 195-98 November 25-28, Phoenix, Arizona, (1990).
57. B.C. H. Steele, P.H. Middleton and R.A. Rudkin, *Solid State Ionics* **40/41**, 388-393 (1990).



- 
58. G. Mogesen and M. Mogesen. *Thermochimica Acta* 214 47-50 (1993).
  59. H. C. Tuller and M. Spears, en *First European Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings Vol. 1*, Edid by U. Bossel, Lucena, Switherland, 435-55 (1994).
  60. S.S. Lion and W.L. Worrell, *Appl. Phys. A*, 49 **25** (1989).
  61. T.H. Etsell and S.N. Fleugas, *Chem. Rev.*, 339 **70** (1970).
  62. T. Reetz, H. Nafe and D. Retting, in *Science and Technology of Zirconia, II*, 591 Edit by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, O.H. (1983)
  63. M. A. Spears and H.C. Tuller, in *Ionic and Mixed conducting ceramics*, 94 Edit by T. A. Ramanaraganan et all, *The Electrochem. Soc. Pennington, N. J.* 1994,.



#### 4.2.-EL SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Como ya se ha dicho anteriormente, la circonia pura presenta propiedades mecánicas y de resistencia al choque térmico muy pobres, sin embargo, estas pueden mejorarse sustancialmente estabilizándola parcialmente con adiciones apropiadas de óxidos tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . De todos ellos el óxido de ytrio es el que, hasta hoy, ha sido más utilizado para estabilizar la circonia en su estructura tetragonal (2-3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), o en su estructura cúbica (7-8 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )<sup>1</sup>.

El  $\text{CeO}_2$  también estabiliza la circonia en su estructura tetragonal, sin embargo, su influencia en el proceso de crecimiento de grano es muy fuerte, por lo que sus propiedades mecánicas no son óptimas para algunas aplicaciones.

El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es el componente que mejor controla el tamaño de grano y, por tanto, su microestructura y todas aquellas propiedades que dependan de él podrán conocerse con más rigor. Sin embargo, como veremos más adelante, no está bien establecido cual es la cantidad idónea de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que hay que añadir, ni la temperatura a la que los materiales deben ser sinterizados, ya que la línea que delimita los campos correspondientes a circonia tetragonal y tetragonal + cúbica en el diagrama de fases del sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  no se conoce con precisión,<sup>2,4</sup> es decir que, en la actualidad, este es uno de los temas de investigación que está todavía abierto (ver figura 2.3.1).

Se conoce que la disolución de  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal puede bajar la temperatura de la transformación<sup>5</sup> *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* Ms. Se ha establecido que los límites de solubilidad de  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal son de 13.8 moles % a 1300°C, 14.9 moles % a 1400°C y 16.1 moles % a 1500°C<sup>6</sup>. Aún así la disminución de la temperatura de transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* no es suficiente para retener la estructura tetragonal a temperatura ambiente, produciéndose grietas en los materiales sinterizados durante el proceso de enfriamiento. Por este motivo, la preparación de circonia tetragonal mediante la adición de  $\text{TiO}_2$  no se ha tomado muy en consideración. Además, en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ , más allá de los límites de existencia de la circonia tetragonal, se forma el compuesto definido  $\text{ZrTiO}_4$  con estructura de  $\alpha\text{-PbO}_2$  que se transforma lentamente en  $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$  y  $\text{ZrO}_2$  entre 1100 y 1150°C<sup>7-9</sup>.

Aunque todos los intentos para producir materiales estables a temperatura ambiente de circonia tetragonal con  $\text{TiO}_2$  han sido baldíos, en los últimos cinco años se han realizado algunos avances, aunque no con demasiado rigor, sobre la retención a temperatura ambiente de la estructura tetragonal mediante el efecto combinado del  $\text{TiO}_2$  con otro óxido como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Así se ha reportado que en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , la circonia tetragonal puede disolver hasta 20 moles % de  $\text{TiO}_2$  a  $1400^\circ\text{C}$  y más allá de esta cantidad empieza a aparecer el compuesto  $\text{ZrTiO}_4$  como segunda fase.<sup>10</sup> Se sabe que la adición de  $\text{TiO}_2$  aumenta considerablemente el tamaño de grano, de una manera similar a como ocurre en el sistema  $\text{UO}_2\text{-TiO}_2$ <sup>11</sup>.

Recientemente, Pyda y col<sup>12</sup> han realizado un estudio en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  en el rango de composiciones de 0.5 a 3 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y de 3 a 28 moles % de  $\text{TiO}_2$ , habiendo encontrado que, en dicho rango de composiciones, se forma la circonia tetragonal estable y que el  $\text{ZrTiO}_4$  aparece para concentraciones mayores de 28 moles % de  $\text{TiO}_2$ . También parece ser que existe un tamaño crítico para la desestabilización de la circonia tetragonal. Anteriormente a estos autores, Lin y col.<sup>13</sup> habían establecido que el límite de solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal (3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), era de 14 a 16 moles % a la temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ .

De lo anteriormente expuesto, queda claro que el trabajo realizado hasta hoy en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  es muy limitado y con bastantes discrepancias. Sobre esta base la presente memoria trata de establecer, con una mayor rigurosidad, los límites de solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en la circonia tetragonal Y-TZP (3 moles%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), su estabilidad, sinterización e influencia sobre la microestructura y comportamiento mecánico y eléctrico de los materiales preparados.

A partir de algunos experimentos que se han llevado a cabo mediante técnicas como la *Espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS)*, (espectros XANES y ESAFS) y espectroscopía Raman, se intentará aportar alguna luz sobre la cristaloquímica del ión  $\text{Ti}^{4+}$  en la solución sólida tetragonal Ti,Y-TZP de este sistema, ya que dichos cationes  $\text{Ti}^{4+}$  son muy sensibles a los entornos locales en la red de circonia tetragonal.

#### 4.2.1.-CAMPO DE EXISTENCIA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA DE CIRCONIA

##### TETRAGONAL EN EL SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

La Tabla 4.18 muestra las fases presentes en las composiciones estudiadas del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  mediante difracción de rayos-X, después de sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}$  durante 2 horas. La figura 4.2.1 muestra los difractogramas de dicho sistema en función del contenido de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para una temperatura de  $1350^\circ\text{C}$ , observándose como, a partir de 1 mol % de ytria, se estabiliza la fase tetragonal. En la figura 4.2.2 se representan los difractogramas para una composición fija de 1.5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura de sinterización. Se puede apreciar como, a partir de  $1450^\circ\text{C}$ , aparece claramente el compuesto  $\text{ZrTiO}_4$  como un ejemplo de las fases estudiadas mediante difracción de rayos-X en función de la temperatura y de la concentración para la composición  $\text{Zr}_{15}\text{Ti}$  conteniendo un porcentaje de 0 a 1.5 moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

**TABLA 4.18**  
**DATOS EXPERIMENTALES DE LAS**  
**COMPOSICIONES DEL SISTEMA  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  A  $1550^\circ\text{C}/2\text{H}$**

$\text{Y}_2\text{O}_3$ $\text{TiO}_2 \downarrow$	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
0	M	M	M	M+T	T	T
1	M	M	M	M+T	T	T
5	M	M	M	M+T	T	T
10	M	M	M+T	T	T	T
15	M	M+T	T(ZT)*	T(ZT)	T(ZT)	T(ZT)
20	M+ZT	M+ZT	T+ZT	T+ZT	T+ZT	T+ZT

\*Entre paréntesis, trazas de segunda fase.

ZT,  $\text{ZrTiO}_4$

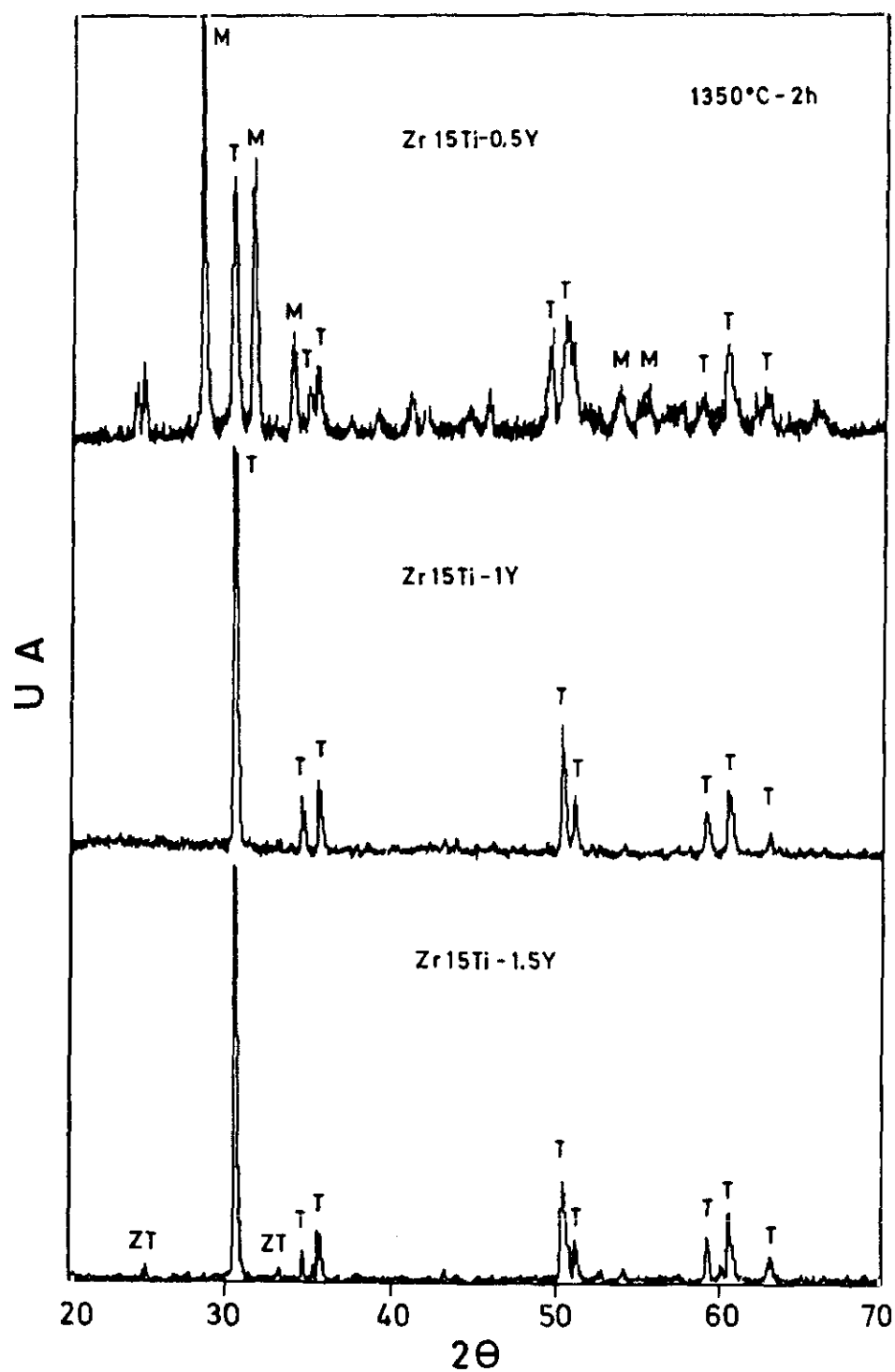


Fig.4.2.1.-Evolución de las fases en las composiciones  
Zr<sub>15</sub>Ti-*x*Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas a 1350°C/2h.

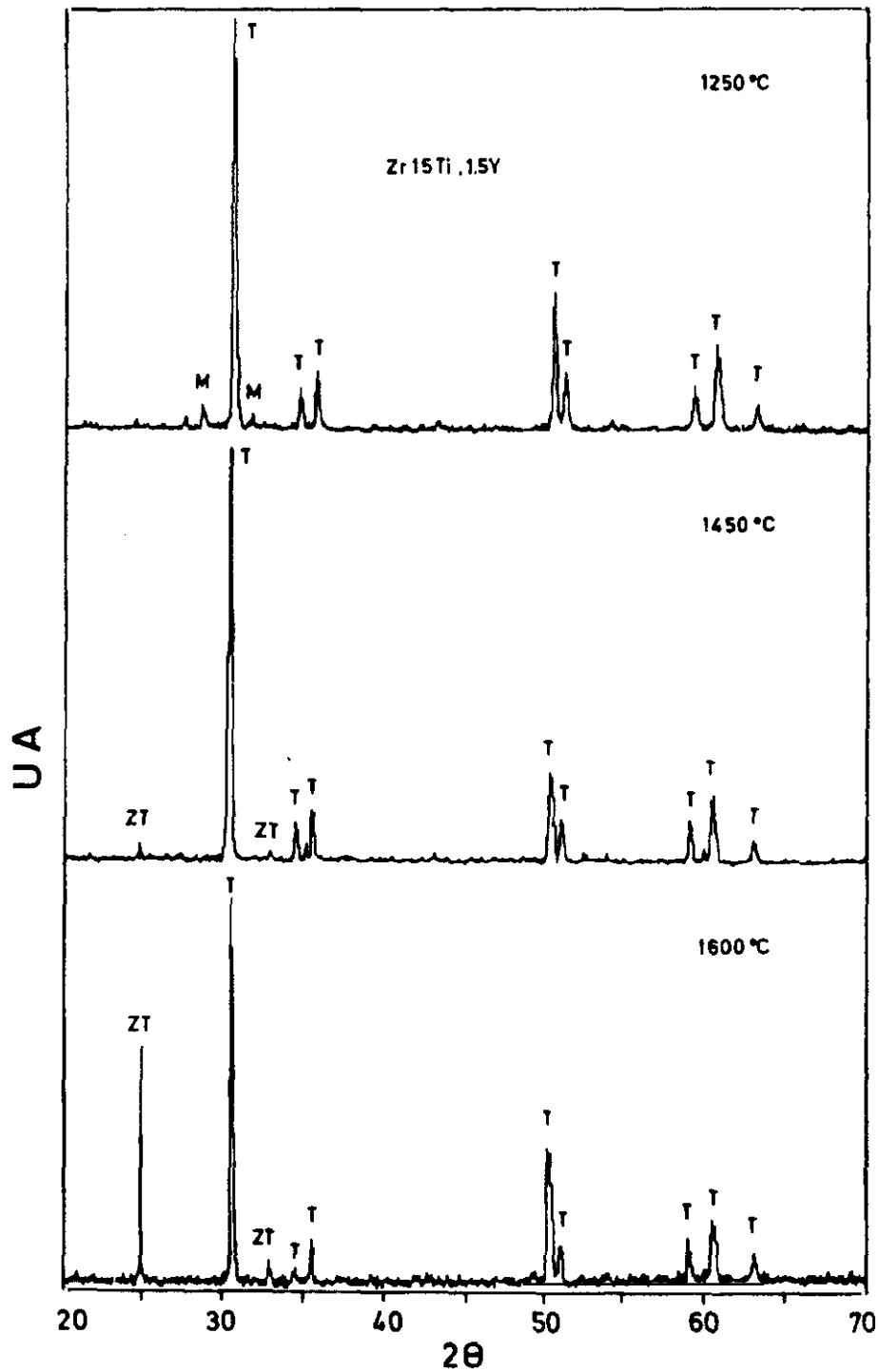


Fig.4.2.2.-Evolución de fases en función de la temperatura  
para la composición  $\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{1.5}\text{Y}_2\text{O}_3$ .

A partir de los datos de difracción de rayos X, en la figura 4.2.3 se muestra como el parámetro  $a_T$  de la celdilla tetragonal de circonia disminuye, mientras que el  $c_T$  aumenta con el contenido de  $\text{TiO}_2$  en solución sólida YTZP (3 moles %) hasta alcanzar un valor que permanece constante, independientemente del porcentaje de moles de  $\text{TiO}_2$ . Este valor constante se inicia para una concentración aproximada de 13.5 moles % de  $\text{TiO}_2$ . Para concentraciones superiores a esta empieza a aparecer una nueva fase que es el  $\text{ZrTiO}_4$  (ZT). Por lo tanto, podemos considerar que el límite de solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en Y-TZP a 1400-1500°C queda establecido en 13.5 moles % aproximadamente. Este valor es bastante similar al encontrado por Lin y col.<sup>13</sup> (14-16 moles %  $\text{TiO}_2$  a 1600°C), sin embargo, es mucho más bajo que el reportado por los autores, Habercó y col.<sup>14</sup> que lo sitúan en una composición con un contenido de  $\text{TiO}_2$  superior a 20 moles %.

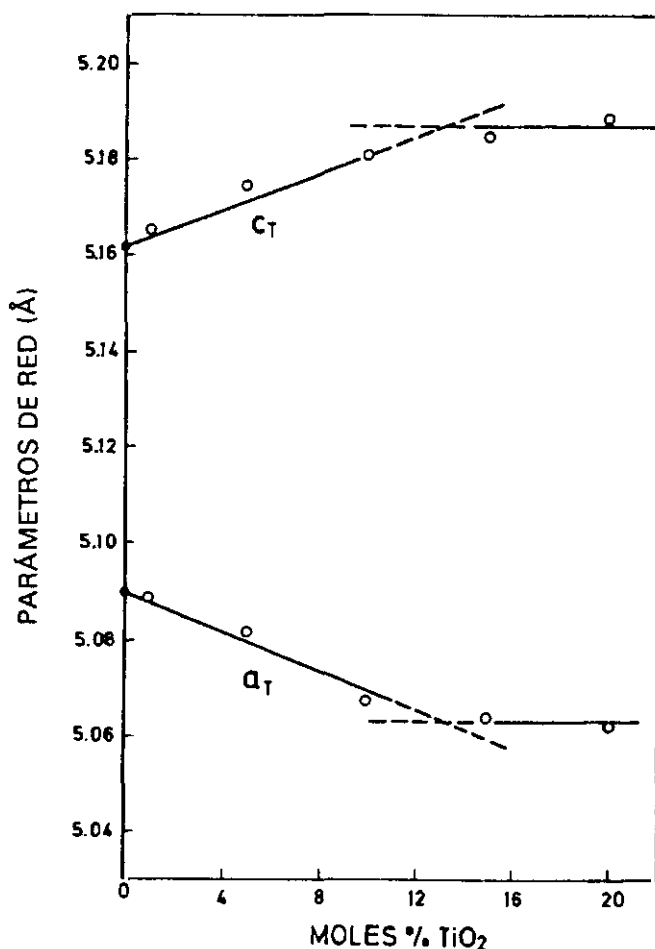


Fig.4.2.3.-Parámetros  $a_T$  y  $c_T$  en función del contenido de  $\text{TiO}_2$



La figura 4.2.4 muestra la variación de la tetragonalidad ( $c/a$ ) de la circonia tetragonal Y-TZP (3 moles %) con la concentración de  $\text{TiO}_2$  entre 0 y 20 moles %. Dicha relación aumenta desde  $\sim 1.013$  hasta 1.028. Este valor permanece constante por encima de 16 moles %  $\text{TiO}_2$  y concuerda bastante bien con el reportado por Lin y col. (1.028) para el límite de solubilidad del  $\text{TiO}_2$  en circonia tetragonal. El volumen de la celdilla tetragonal, como veremos más adelante (fig. 4.2.6), va disminuyendo con el contenido de  $\text{TiO}_2$  disuelto, desde  $134.4 \text{ \AA}^3$  para Y-TZP hasta  $132.7 \text{ \AA}^3$  para Y-TZP conteniendo 16.2 moles % de  $\text{TiO}_2$ . Cuando se estudió la influencia del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , como segundo óxido, sobre la estabilidad de la solución sólida Ti-TZP (15 moles%  $\text{TiO}_2$ ), se encontró que, cantidades tan pequeñas como 1 a 1.5 moles % de dicho óxido, estabilizaban la solución sólida binaria a temperatura ambiente. Cantidades superiores de  $\text{TiO}_2$ , sobrepasaban el límite de saturación en este óxido.

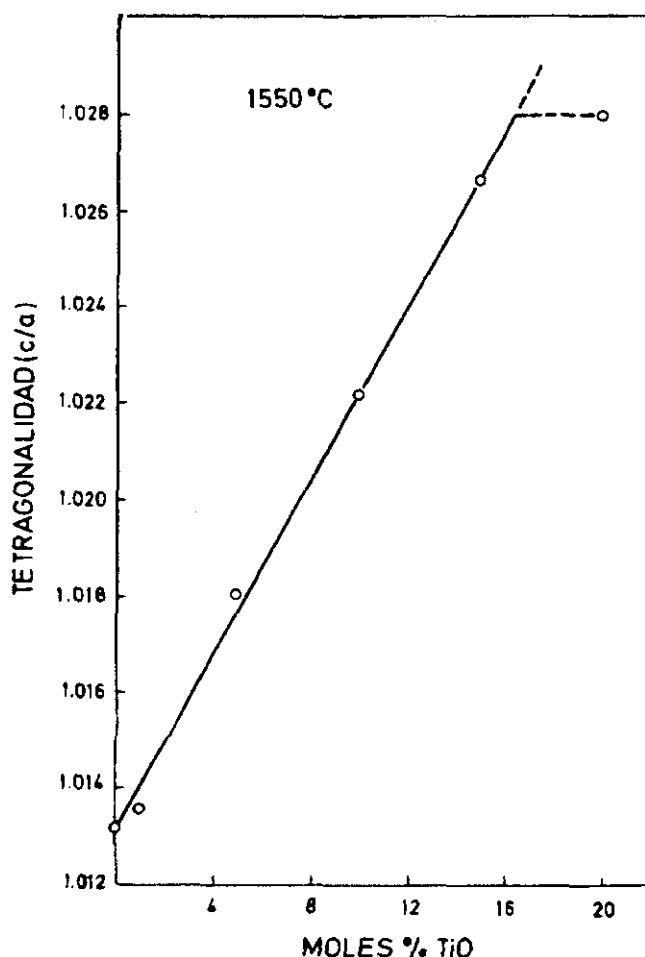


Fig.4.2.4.-Variación de  $c/a$  con el contenido de  $\text{TiO}_2$

De los datos anteriores, se deduce que se pueden preparar materiales físicamente estables con concentraciones de 15 moles %  $\text{TiO}_2$  o inferiores y de 1.0 a 1.5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La figura 4.2.5 muestra la variación de  $c/a$  de la solución sólida binaria 15Ti-TZP conforme se disuelve en ella  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . En la misma gráfica se comparan los datos con los de la 3Y-TZP en los que se disuelve  $\text{TiO}_2$ . Ambas coinciden en un valor crítico de 1.0268, que es el valor máximo que puede alcanzar esta solución sólida ternaria, es decir,  $\text{ZrO}_2\text{-(1.75-2.0)Y}_2\text{O}_3\text{-(14-16)TiO}_2$  en moles %, manteniendo la estructura tetragonal como única fase estable a temperatura ambiente. Concentraciones más altas en  $\text{TiO}_2$  y/o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  darán lugar a la formación de la segunda fase,  $\text{ZrTiO}_4$ .

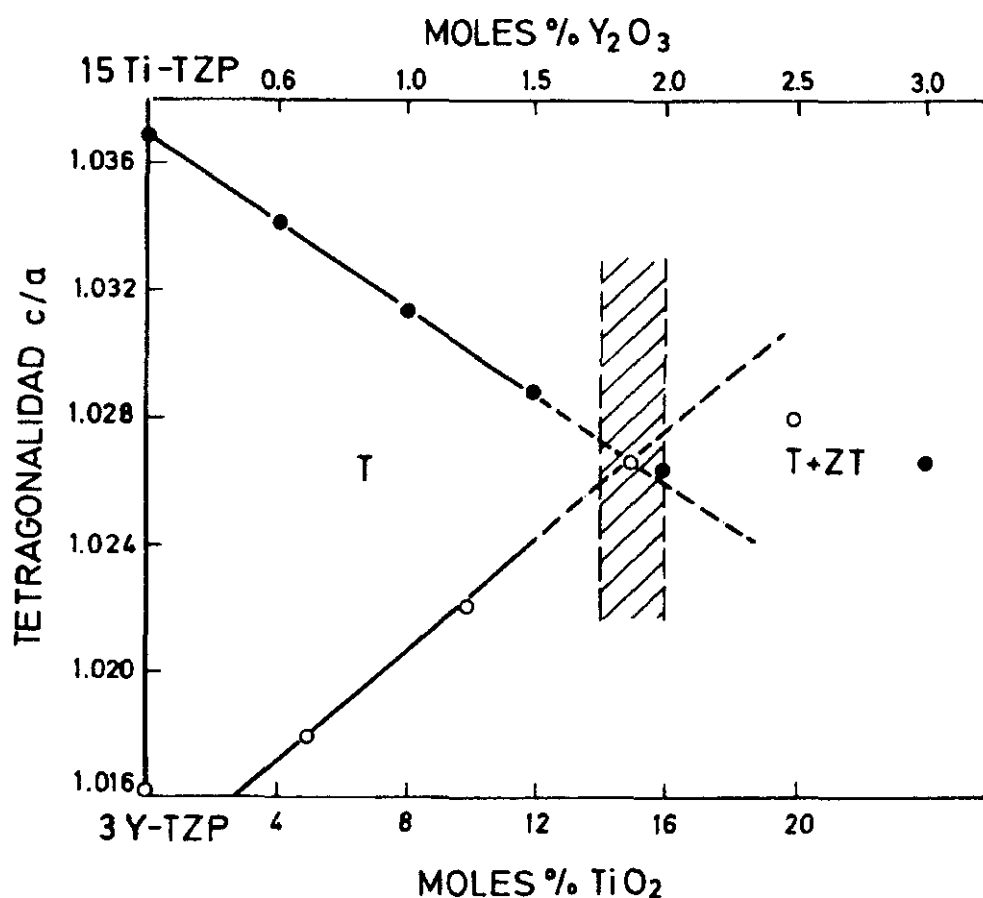
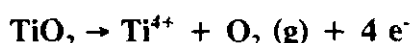


Fig.4.2.5.-Variación de  $c/a$  para Ti-TZP e Y-TZP

Si bien una solubilidad sólida completa del  $\text{TiO}_2$ , con estructura de rutilo, en Y-TZP con estructura tetragonal parece que sería dificultoso, sin embargo, hay dos posibilidades de colocación para los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  en la estructura tetragonal, una es de tipo sustitucional reemplazando a los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y la otra de tipo intersticial en sitios octaédricos. La de tipo *sustitucional* estaría de acuerdo con la relación siguiente:



en la que  $\text{Ti}_{\text{Zr}}$  es un  $\text{Ti}^{4+}$  en un sitio de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{O}_0$  es el oxígeno de la red. Ello implicaría que la sustitución de  $\text{Zr}^{4+}$  (radio catiónico de 0.79 Å) por  $\text{Ti}^{4+}$  (radio catiónico de 0.68 Å) daría lugar a una disminución de los parámetros de red o a una mayor perfección de la celdilla unidad que, en principio, no parece ocurrir. Por otra parte, la disolución *intersticial* del  $\text{TiO}_2$  debería realizarse según la ecuación:



lo que llevaría consigo un aumento de los parámetros de red, como resultado de las fuerzas repulsivas de tipo coulombiano que se originarán entre los cationes intersticiales de titanio y los de circonio. Además este tipo de disolución llevaría consigo la expulsión de gas oxígeno de la solución sólida. El simple hecho de que no se detecte este fenómeno podría llevarnos a pensar que la solución sólida tetragonal formada es de tipo sustitucional, sin embargo, una explicación más convincente se tratará de encontrarla más adelante cuando se estudien y discutan los experimentos XANES, EXAFS y RAMAN. De momento, baste decir que el volumen de la celdilla unidad tetragonal disminuye, en general, conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  disuelto en la red tetragonal de Y-TZP y, a partir de un determinado valor, permanece constante tal y como pone de manifiesto la figura 4.2.6.

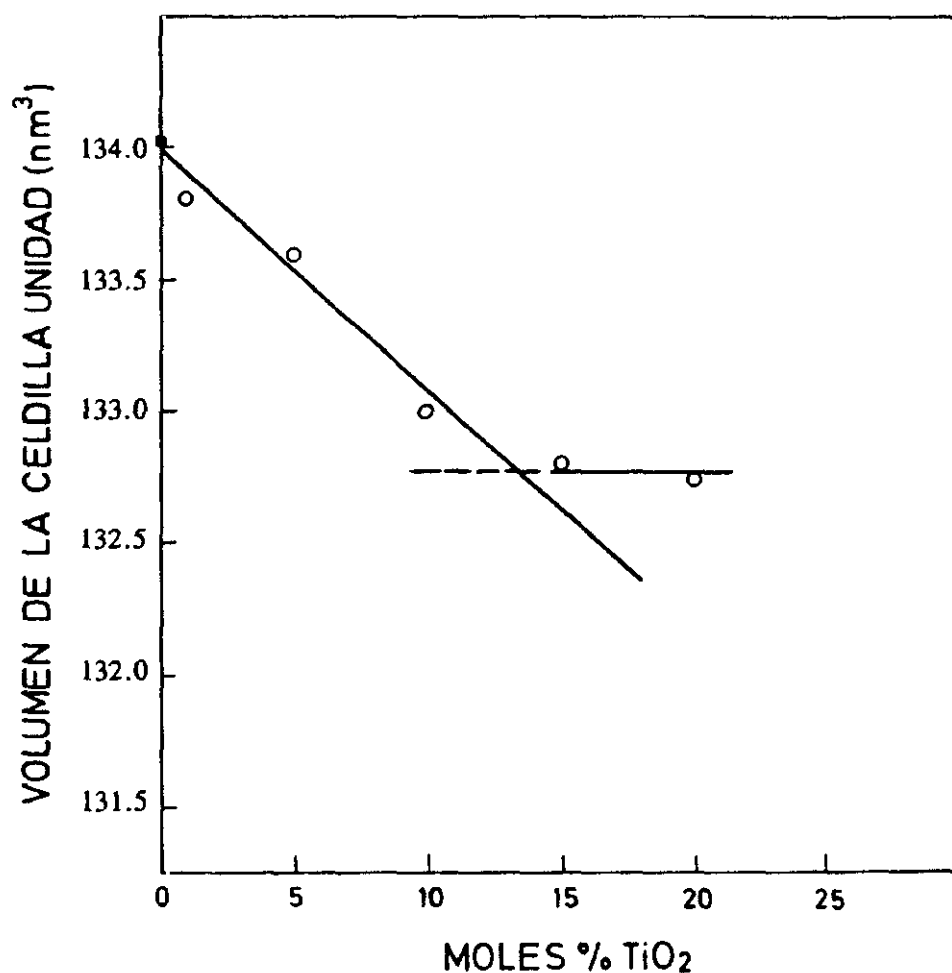


Fig.4.2.6.-Variación del volumen de celdilla unidad  
con el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

La figura 4.2.7 muestra la evolución microestructural de la solución sólida tetragonal Y-TZP conteniendo de 1 a 15 moles %  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}$  durante 2 horas. En todas ellas la fase tetragonal es mayoritaria y su tamaño de grano crece al aumentar el contenido en  $\text{TiO}_2$ . Es sorprendente encontrar circonia tetragonal estable a temperatura ambiente con un tamaño de grano tan grande como  $5\text{ }\mu\text{m}$  en 15Ti-Y-TZP, cuando lo habitual en el caso de la circonia tetragonal Y-TZP (3 moles%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) es que esta no sea estable cuando dicho tamaño de grano está por encima de  $0.9\text{ }\mu\text{m}$ . Más adelante veremos cual es el tamaño de grano crítico para estas nuevas soluciones sólidas de circonia tetragonal.

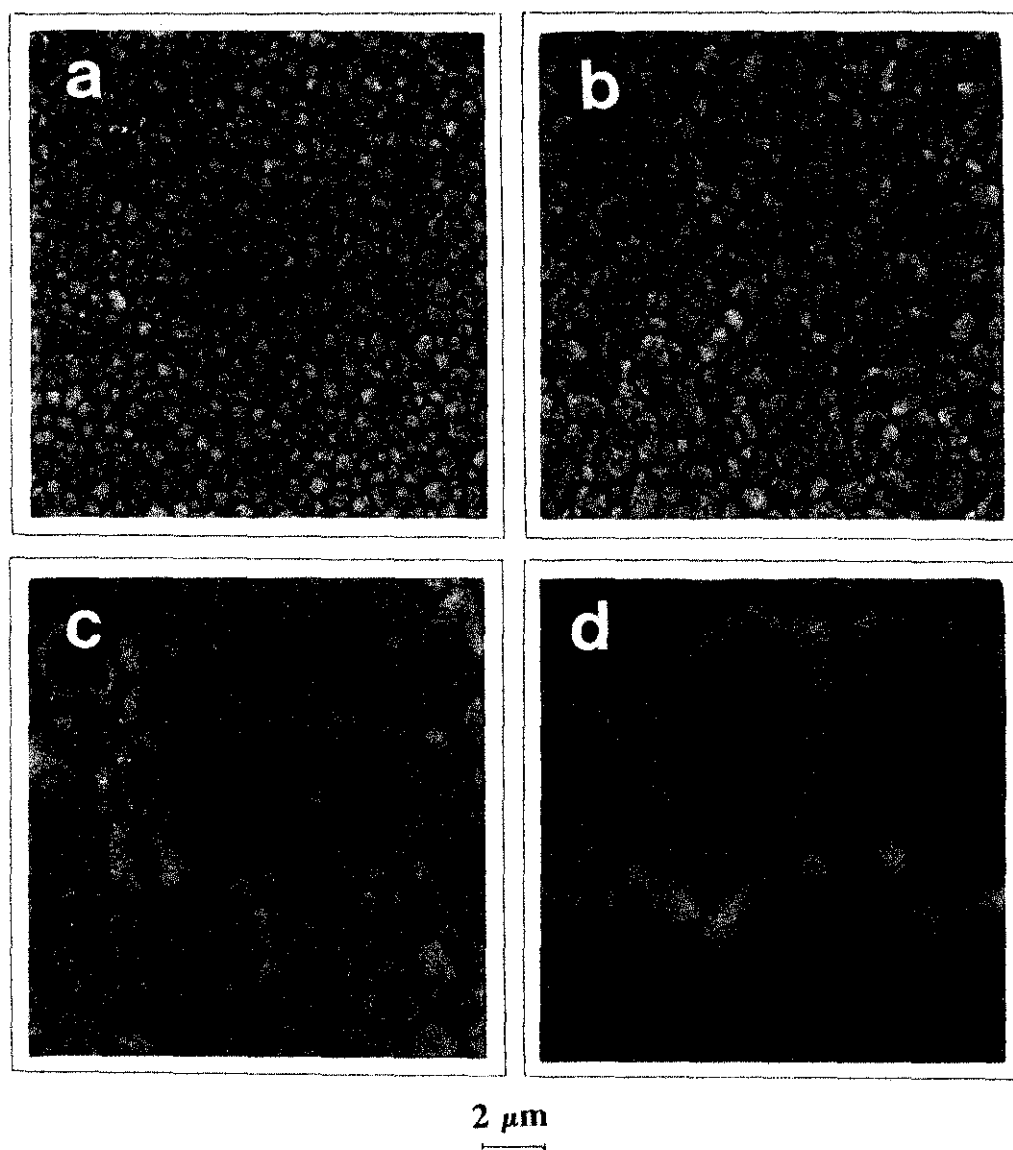


Fig.4.2.7.-Microestructuras de las muestras: a) 1Ti-YTZP, b) 5Ti-YTZP, c) 10Ti-YTZP y d) 15Ti-YTZP.

Lo que si es necesario manifestar es que composiciones conteniendo 15 moles %  $\text{TiO}_2$  presentaban cantidades razonables de una segunda fase en forma de *bastones* que debe corresponder al  $\text{ZrTiO}_4$ . Por tanto, parece ser que dicha fase, como ya habíamos establecido por DRX, debe empezar a formarse por debajo de aquella concentración en  $\text{TiO}_2$ . Hofmann y col,<sup>15</sup> demostraron en un estudio aislado sobre la composición  $85\text{ZrO}_2\text{-}13.5\text{TiO}_2\text{-}1.5\text{Y}_2\text{O}_3$ , en moles %, que ésta era tetragonal completamente estable a temperatura ambiente después

de sinterizada a 1500°C durante 2 horas y que, con algo más de 14 moles %  $\text{TiO}_2$ , aparecía la segunda fase de  $\text{ZrTiO}_4$ . Los resultados presentados en esta memoria concuerdan bastante bien con los de dichos autores puesto que una composición semejante, pero conteniendo 15 moles %  $\text{TiO}_2$ , presentaba una fase tetragonal con la aparición incipiente de  $\text{ZrTiO}_4$ . Por lo tanto, éste es un resultado espectacular puesto que mientras en Y-TZP la relación  $c/a$  es del orden de 1.016, en el caso de la  $\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{1.5}\text{Y}_2\text{O}_3$ , dicha relación aumenta hasta  $\sim 1.026$ , lo que en principio hace difícil entender su extremada estabilidad térmica. Por otro lado, se ha de hacer constar que dicha fase tetragonal no es la denominada *no transformable t'* como se ha sugerido por otros autores<sup>16</sup>, ya que en esta la relación  $c/a$  debería ser tan pequeña como 1.010. De acuerdo con estos resultados experimentales se podrían avanzar algunas conclusiones provisionales sobre el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , en lo que se refiere solamente al campo de existencia de la solución sólida de circonia tetragonal y que son las siguientes:

a) La circonia tetragonal Y-TZP (3moles%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) disuelve entre 13.5 y 15.0 moles % de  $\text{TiO}_2$  en el intervalo de temperaturas de 1400°C a 1500°C, formando una solución sólida ternaria que es estable a temperatura ambiente. Esta solución sólida, Ti,Y-TZP presenta unas características cristalográficas totalmente distintas y opuestas (tetragonalidad mucho más elevada que Y-TZP) a los criterios de estabilidad térmica y estructural que, hasta ahora, se tenían sobre cualquier solución sólida de circonia tetragonal binaria.

b) Se ha demostrado que es posible obtener materiales de circonia tetragonal estable en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (15 moles %), con la sola adición de 1 a 1.5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , por sinterización a temperaturas del orden de 1400-1500°C. Esto no era posible en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-15TiO}_2$ , lo cual indica el importante papel que juega el segundo óxido sobre la estabilidad térmica de dicha solución sólida. Dado que la tetragonalidad ( $c/a \approx 1.026$ ) es superior a la de una solución sólida binaria de circonia tetragonal ( $c/a \approx 1.013$ ), se podría pensar, en principio, que las fuertes tensiones que provocan en la red esta elevada tetragonalidad son las causantes de su alta estabilidad térmica. Sin embargo, esta hipótesis habrá que confirmarla más adelante con los experimentos XANES y EXAFS.

c) De acuerdo con los experimentos llevados a cabo sobre la capacidad de la solución sólida Ti-TZP (15 moles % de  $\text{TiO}_2$ ) para disolver  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y de la solución sólida Y-TZP

(3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) para disolver  $\text{TiO}_2$ , parece que existen unas cantidades críticas aproximadas de 1.75-2.0 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y de 14-16 moles % de  $\text{TiO}_2$ , más allá de las cuales, alcanzada la saturación, se empieza a formar, como segunda fase, el titanato de circonio ( $\text{ZrTiO}_4$ ). A partir de los resultados experimentales obtenidos nos permite proponer, de forma tentativa, el diagrama de fases en equilibrio representado en la figura 4.2.8.

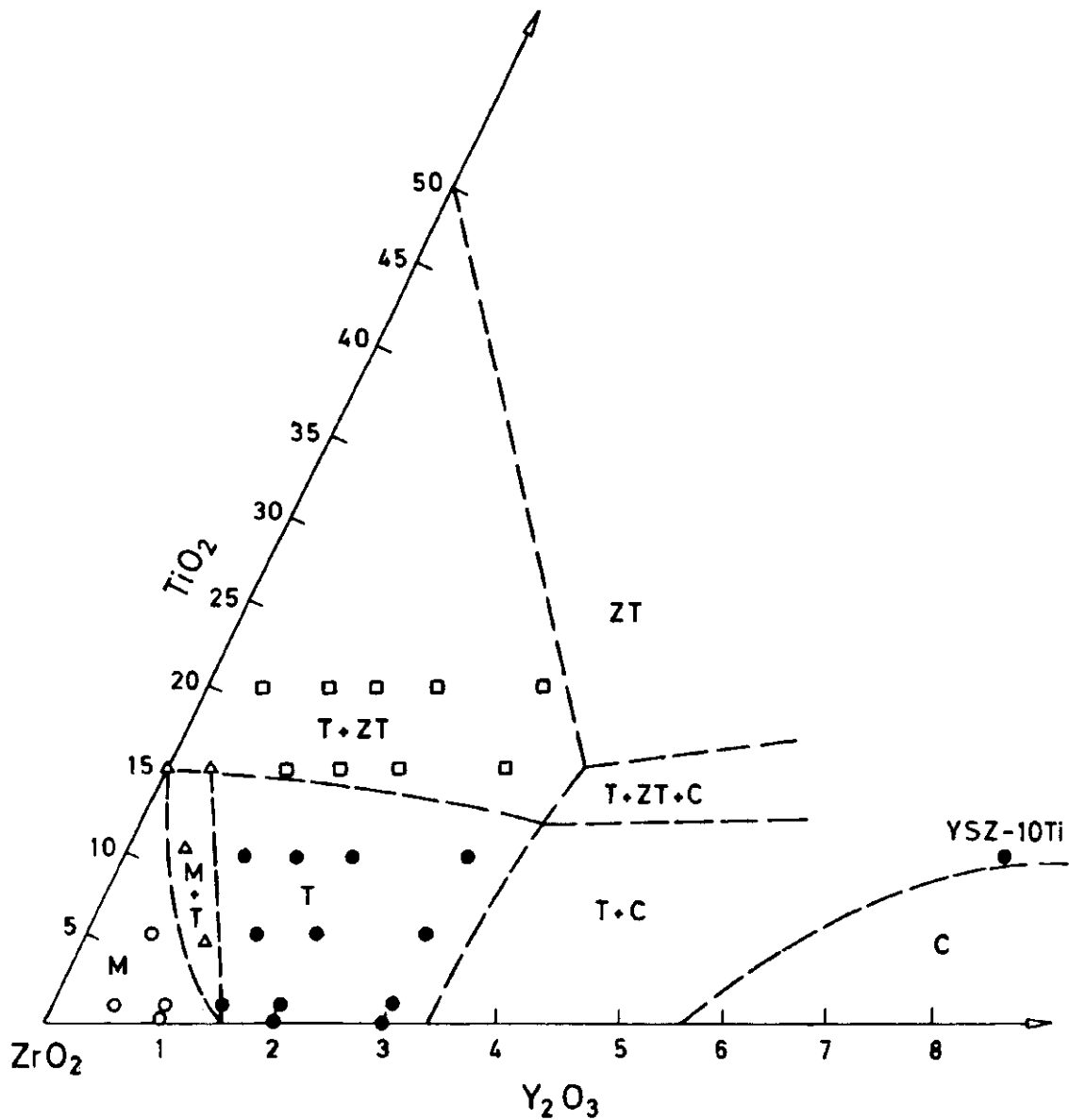


Fig.4.2.8.-Tentativa del diagrama de fases en equilibrio entre 1350-1450°C.

#### 4.2.2.-PREPARACIÓN DE POLVOS, CARACTERIZACIÓN Y SINTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

Una vez establecido cual es el campo de existencia de la circonia tetragonal en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y, dado que las mejores propiedades, tanto mecánicas como eléctricas, se han obtenido en la composición binaria  $\text{ZrO}_2$ -3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-TZP), en este apartado se aborda la influencia de las adiciones de  $\text{TiO}_2$  sobre la sinterabilidad de polvos cerámicos basados en dicha composición.

Las composiciones preparadas estaban basadas en Y-TZP (3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) a la que se añadió entre 1 y 20 moles % de  $\text{TiO}_2$ , correspondiendo a la fórmula  $(\text{TiO}_2)_x\text{-(Y-TZP)}_{1-x}$  donde  $x=1$  a 20 moles %. Los polvos de Y-TZP (Tosoh) fueron mezclados en un caso con  $\text{TiO}_2$  de la firma *Rhone Poulenc* y las denominaremos como composiciones *preparadas a partir de óxidos* y, en el segundo caso, sobre las partículas de Y-TZP se precipitó hidróxido de titanio a través de la hidrólisis de un alcóxido de titanio. Estas últimas composiciones las denominaremos como *preparadas por precipitación*.

##### 4.2.2.1.-Composiciones $\text{TiO}_2\text{-YTZP}$ a partir de óxidos.

###### a) Caracterización de los polvos cerámicos.

Polvos de circonia tetragonal (*Tosoh*) conteniendo 3 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y con superficie específica de  $16 \text{ m}^2/\text{g}$  fueron mezclados con  $\text{TiO}_2$  de alta pureza ( $>99,9 \%$ ) y con superficie específica de  $290 \text{ m}^2/\text{g}$ , en un molino de bolas de circonia durante 2 horas, usando alcohol isopropílico como medio líquido. Una vez secados a  $120^\circ\text{C}$ , los polvos fueron calcinados a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y molidos por atricción usando esta vez metanol como medio líquido. Una vez secos, fueron tamizados y prensados isostáticamente a 200 MPa en forma de barras.

La figura 4.2.9 muestra los difractogramas de los polvos calcinados de las muestras 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP en el que se puede observar que la solución sólida ternaria de circonia tetragonal es casi la única fase presente con pequeñas cantidades de fase monoclinica.



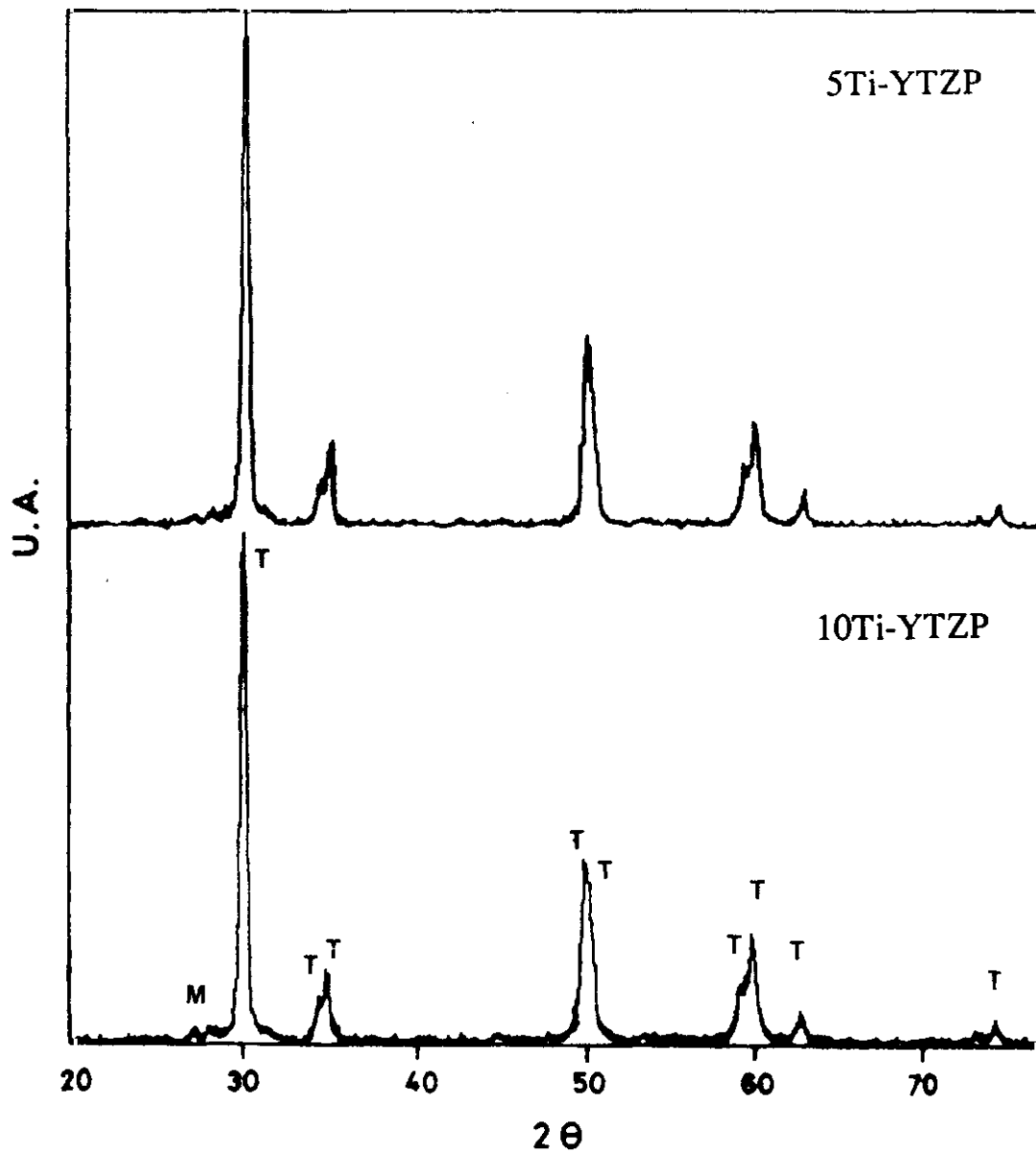


Fig.4.2.9.-Difractogramas de rayos-X del polvo calcinado a 900°C/2h.

El tamaño de partícula, determinado por el método XRBL (*X-ray broadening line*) utilizando la fórmula de Scherrer, fue de 44.5 y 53.7 nm para las composiciones 5Ti-YTZP y 10 Ti-YTZP, respectivamente. Las observaciones mediante MEB de estos polvos, se muestran en la figura 4.2.10, poniéndose de manifiesto que están constituidos por aglomerados cuasi-esféricos cuyo tamaño, en todos los casos, era < 100 nm.

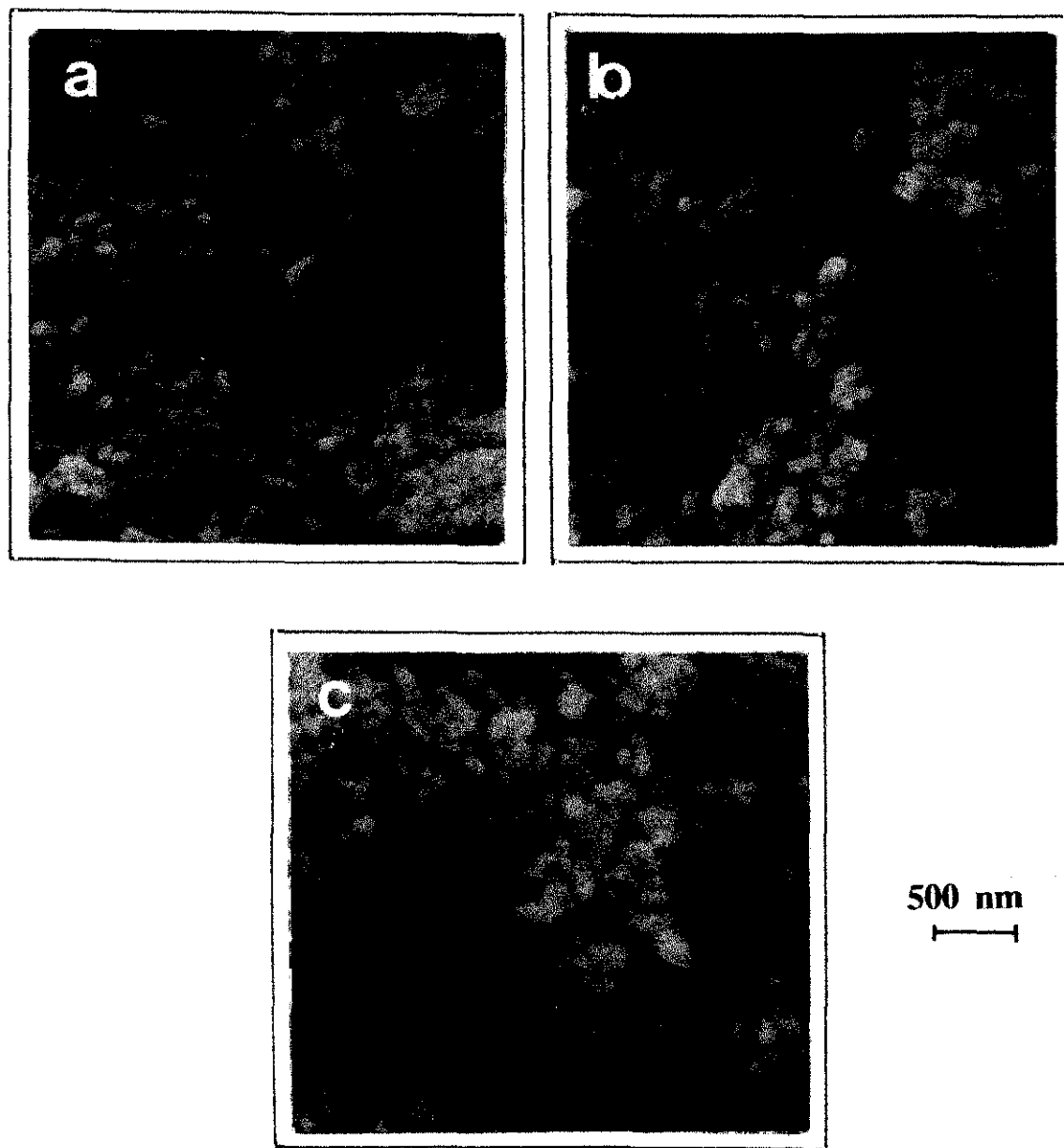


Fig.4.2.10. Microestructuras de los polvos calcinados de las muestras  
a) 5Ti-YTZP, b) 10Ti-YTZP y c) 15Ti-YTZP.

La distribución de tamaños de aglomerados es bastante uniforme y una simple comparación del tamaño de estos con el tamaño de partícula medido por rayos X nos indica que estos están constituidos por 2-3 partículas cada uno, lo cual indica que su índice de coordinación es razonablemente alto y, por el contrario, el de los poros debe ser muy bajo. Estas características de los polvos, si se confirman en los experimentos sobre los compactos en verde, pueden predecir un buen comportamiento durante la sinterización.

La figura 4.2.11 muestra la superficie de fractura de los compactos después de prensados. En ellos no aparecen defectos de prensado como grietas, esquinas de aglomerados sin romper durante el prensado, etc., lo cual indica que la compactación ha sido uniforme, si bien la microestructura se hace más heterogénea según aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  añadido. La densidad en verde de los compactos nunca fue superior al 43 % de la densidad teórica. La distribución de tamaños de poro en dichos compactos, después de ser prensados

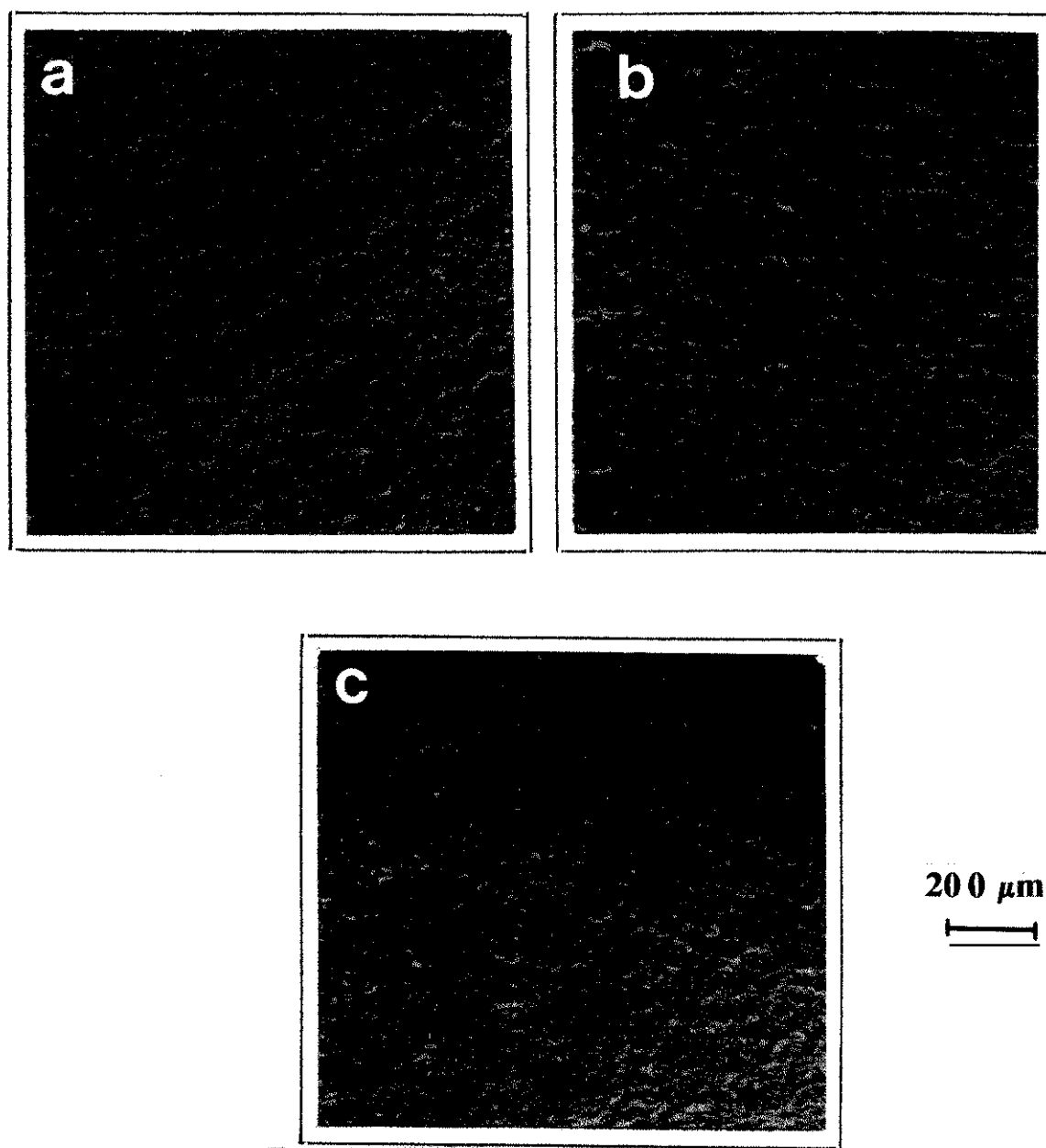


Fig.4.2.11.-Microestructuras de fractura en verde.a) 5Ti-YTZP, b) 10Ti-YTZP y c) 15Ti-YTZP.

isostáticamente a 200 MPa, se muestra en la figura 4.2.12 que recoge la mayoría de las curvas obtenidas mediante porosimetría de mercurio. El diámetro de poro encontrado más frecuentemente estaba en un tamaño próximo a 30 nm, y la curva de distribución de poros no es demasiado ancha, entre 10 y 50 nm, aunque sí un tanto asimétrica hacia tamaños de poro menores de 10 nm. Esto indica que el polvo calcinado está suelto con una alta porosidad interna y está formado por aglomerados muy blandos, de baja resistencia mecánica, que se rompen fácilmente durante la compactación, dando lugar a poros de tamaño casi idéntico.

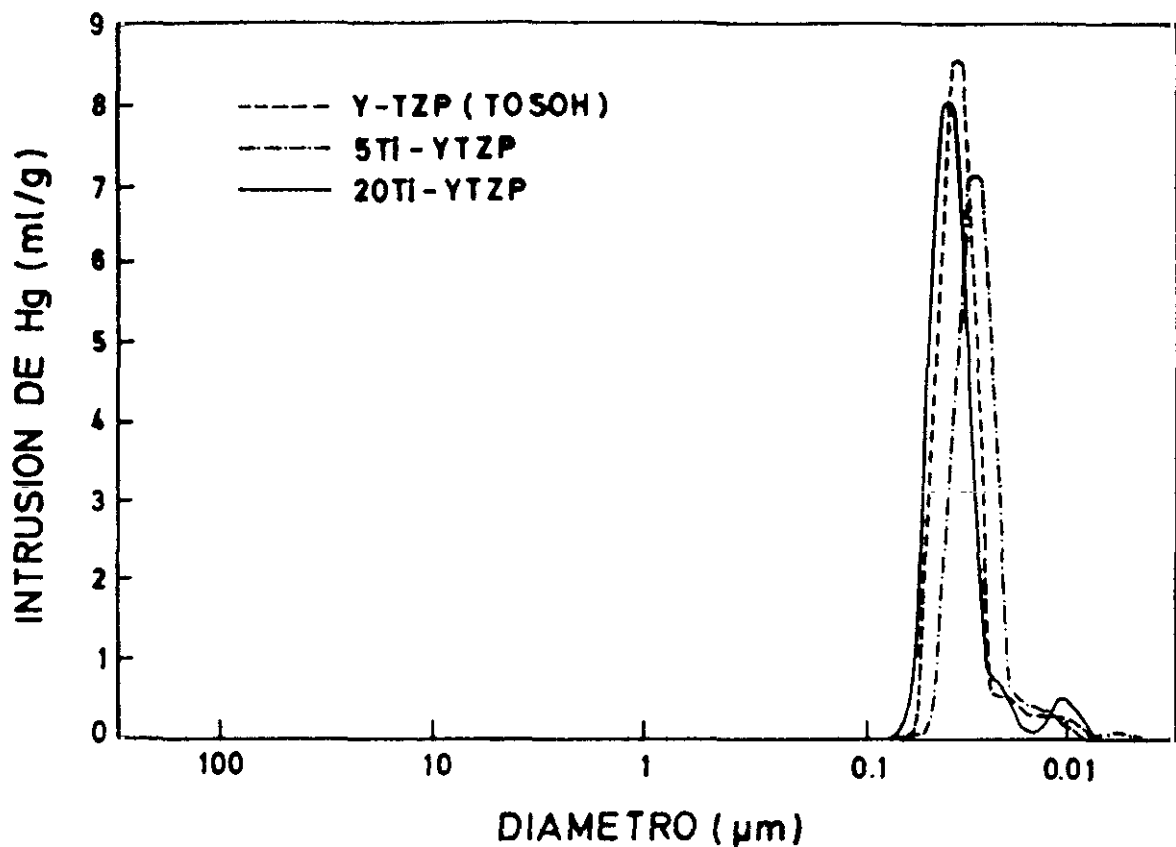


Fig.4.2.12.Distribución de tamaños de poros de las muestras referenciadas.

De lo anteriormente expuesto se puede avanzar que durante la compactación el número de coordinación de las partículas aumentará y, si este aumento se realiza igual en todas direcciones, no se producirán gradientes entre la coordinación total de las partículas y la local, con lo que se producirá, al mismo tiempo, una disminución del número de coordinación de los poros, dando lugar a una sinterización de los materiales muy uniforme.

## a) Sinterización

La figura 4.2.13 muestra la sinterización, mediante dilatometría, de las composiciones 15Ti-YTZP y 20Ti-YTZP, comparativamente con la YTZP (Tosho) sin dopar.

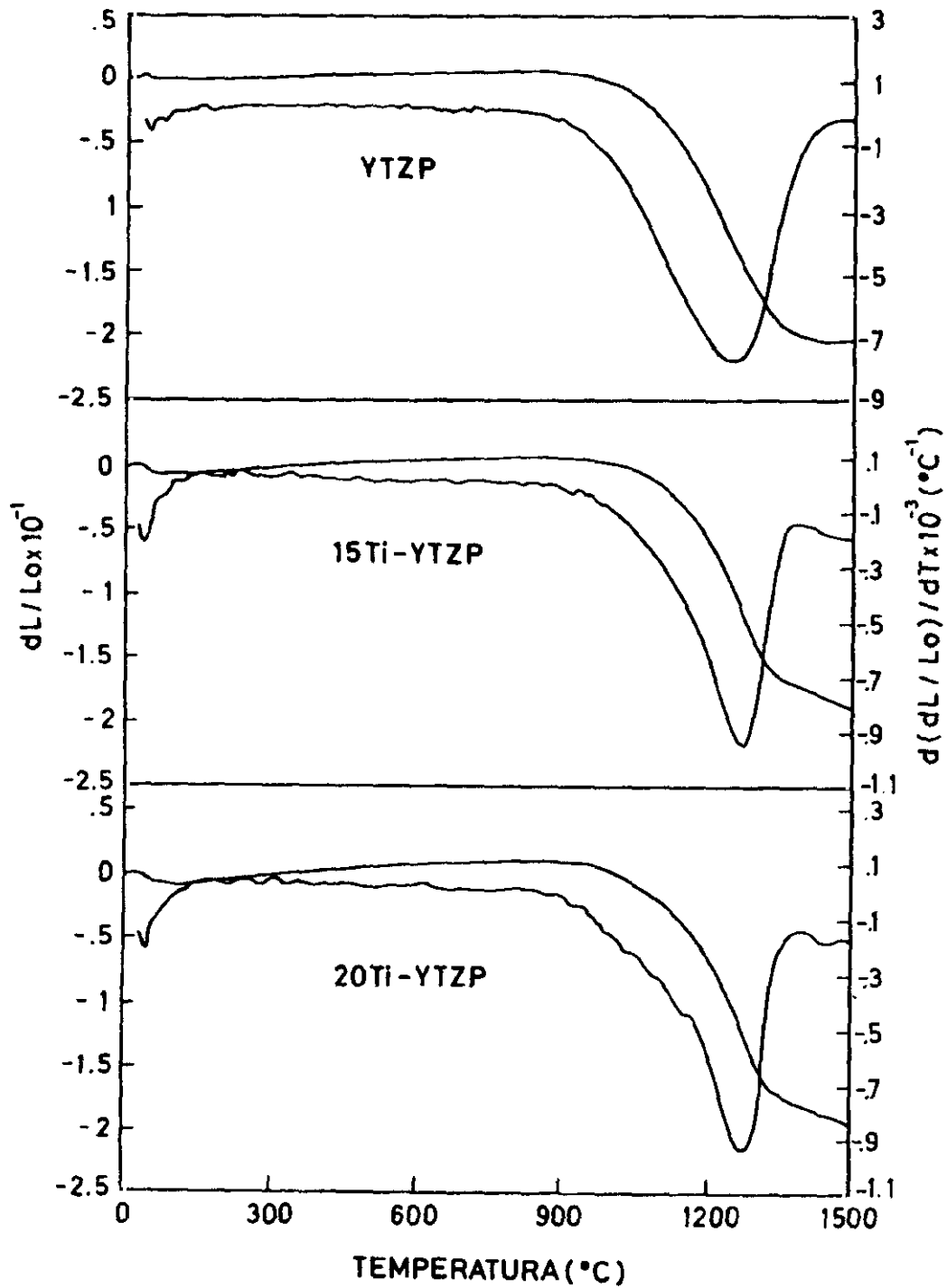


Fig.4.2.13.-Estudio dilatométrico de las muestras referenciadas.

Como se puede observar, el comienzo de la densificación se desplaza desde la temperatura de 900°C para YTZP hasta 990°C para 20Ti-YTZP, sin embargo, la temperatura de máxima velocidad de densificación es, aproximadamente, la misma para las composiciones de YTZP dopadas con  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 1270^\circ\text{C}$ ) mientras que para YTZP sin dopar se sitúa a unos 1200°C. La densidad aparente del material, después del experimento, fue de 6.06, 5.59 y 5.58 g/cm<sup>3</sup> para YTZP, 15Ti-YTZP y 20Ti-YTZP, respectivamente, que equivale a 99 %, 97% y 98% de la densidad teórica. Dado que en estos experimentos, el tiempo de sinterización es prácticamente cero, se puede considerar como muy elevado el nivel de densificación de estos materiales y, de acuerdo con las curvas de dilatometría, a esta temperatura aún no se ha alcanzado el final del proceso de densificación. En el caso de YTZP sin dopar, este proceso parece haber finalizado aunque no se consigue la densificación total del material.

La figura 4.2.14 muestra la influencia de la adición de  $\text{TiO}_2$  sobre la sinterización de Y-TZP para las temperaturas de 1500 y 1550°C/ 2 horas. La densidad aparente disminuye

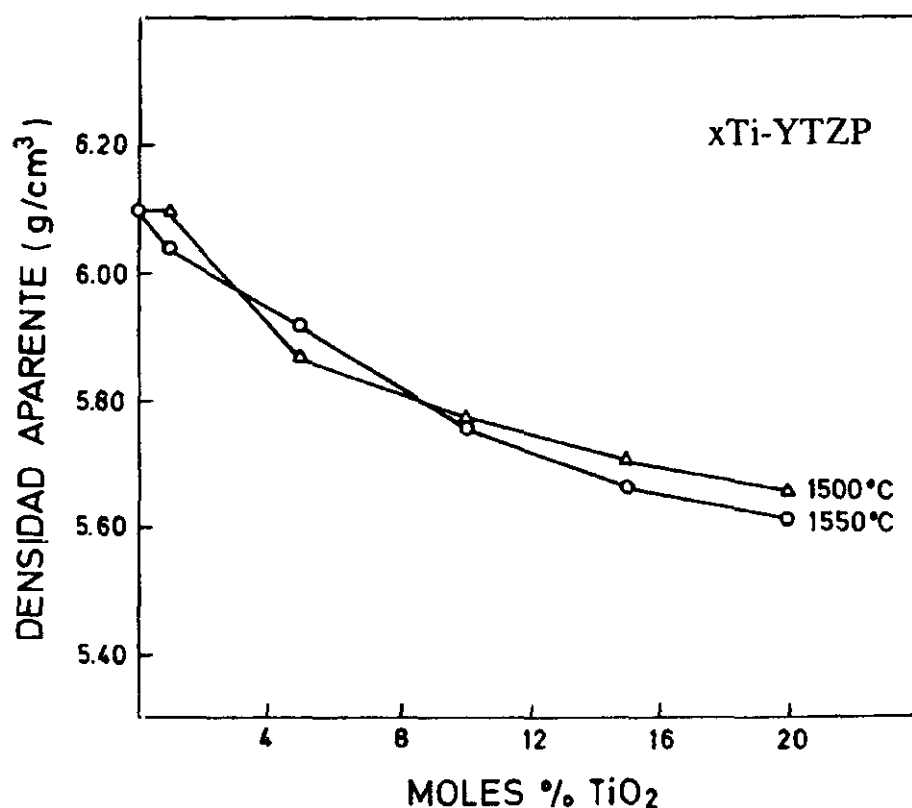


Fig.4.2.14.-Variación de la densidad aparente con el contenido de  $\text{TiO}_2$  de las muestras xTi-YTZP.

conforme aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$ . Si se tiene en cuenta que el radio iónico del  $\text{Ti}^{4+}$  es mucho más pequeño que el del  $\text{Zr}^{4+}$  o el del  $\text{Y}^{3+}$  y que el  $\text{TiO}_2$  entra en solución sólida en la red tetragonal del Y-TZP, se puede considerar que la disminución de la densidad es una consecuencia de la formación de dicha solución sólida, aunque este no debería considerarse como único factor. La figura 4.2.15 muestra la influencia que tiene el  $\text{TiO}_2$  sobre el tamaño de grano de los materiales sinterizados a la temperatura de  $1500^\circ\text{C}$  y, como puede

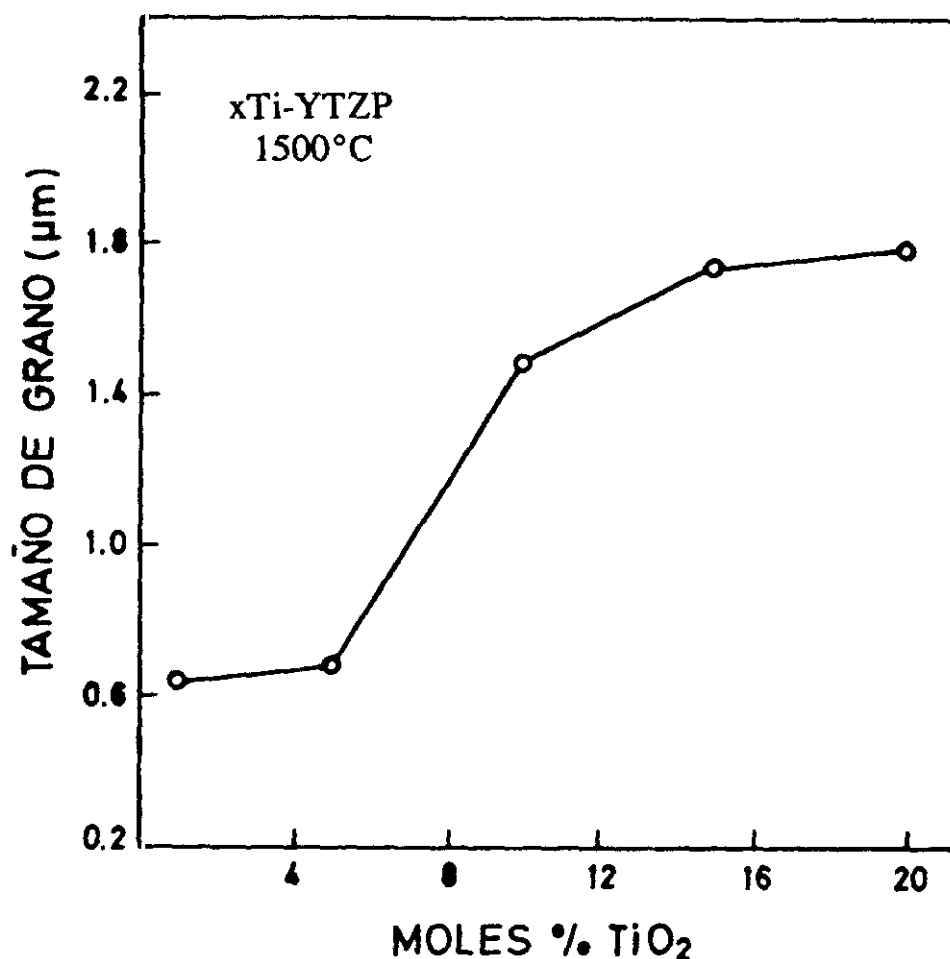


Fig.4.2.15.Variación del tamaño de grano con el contenido de  $\text{TiO}_2$  en las muestras xTi-YTZP.

observarse el  $\text{TiO}_2$  aumenta notablemente el crecimiento de estos. Por tanto, se podría considerar que ambos factores, radio iónico del catión y tamaño de grano contribuyen a la disminución de la densidad de los materiales sinterizados de Y-TZP.

#### 4.2.2.2.-Composiciones $\text{TiO}_2$ -YTZP obtenidas por precipitación.

Dado que, de acuerdo con el diagrama de fases establecido para la circonia tetragonal Ti-YTZP, únicamente las composiciones conteniendo 5 y 10 moles % de  $\text{TiO}_2$  dan garantía de tener una solución sólida tetragonal como única fase sin la presencia, aunque sean pequeñas cantidades, de otras fases, los estudios de sinterización y propiedades de estos materiales fueron llevados a cabo solo en dichas composiciones.

##### a) Caracterización de los polvos cerámicos.

Los polvos sintetizados por precipitación de  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  sobre una suspensión que contenía polvos de Y-TZP (Tosoh), lavados con isopropanol y calcinados a  $550^\circ\text{C}$  durante 2 h, estaban formados por partículas primarias nanométricas de alrededor de 40 nm, según se muestra en la micrografía obtenidas por MET de la figura 4.2.16. En ambas muestras se midió una superficie específica BET de  $16 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra 5Ti-YTZP y  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  para la de 10Ti-YTZP. De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta la expresión:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}}$$

siendo  $\rho$  la densidad teórica y  $d_{\text{BET}}$  el diámetro de la partícula de polvo cerámico, se obtuvieron los tamaños de partícula equivalentes a dicha superficie específica BET. Los resultados fueron de 61 nm para la 5Ti-YTZP y de 54 nm para la 10Ti-YTZP, que están en razonable acuerdo con los medidos por MET. La figura 4.2.17 muestra los polvos cerámicos de ambas composiciones observados por MEB. En ambos casos el polvo está formado por aglomerados cuasi-esféricos de un tamaño aproximado de 100 nm y es bastante uniforme.



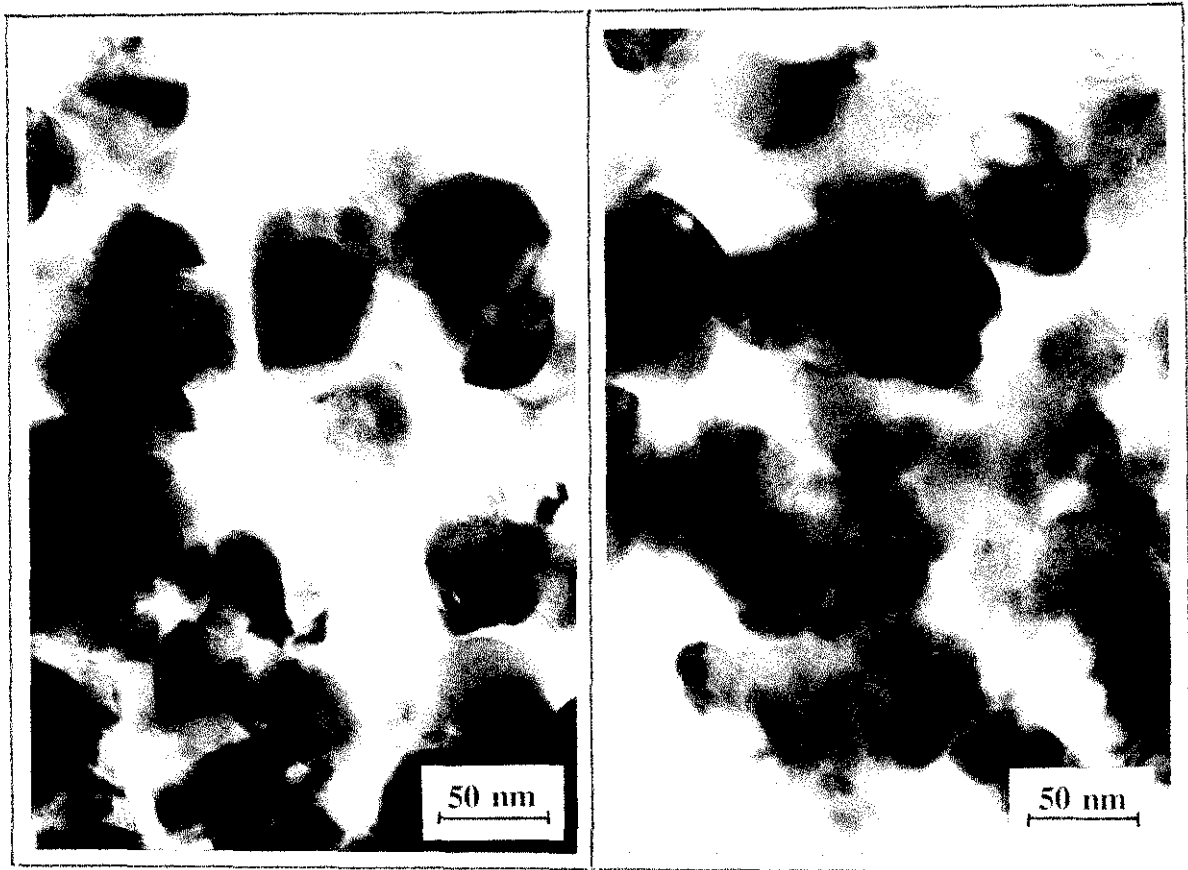


Fig.4.2.16.-Observaciones por MET de las muestras en polvo; a) 5Yi-YTZP y b) 10Ti-YTZP.

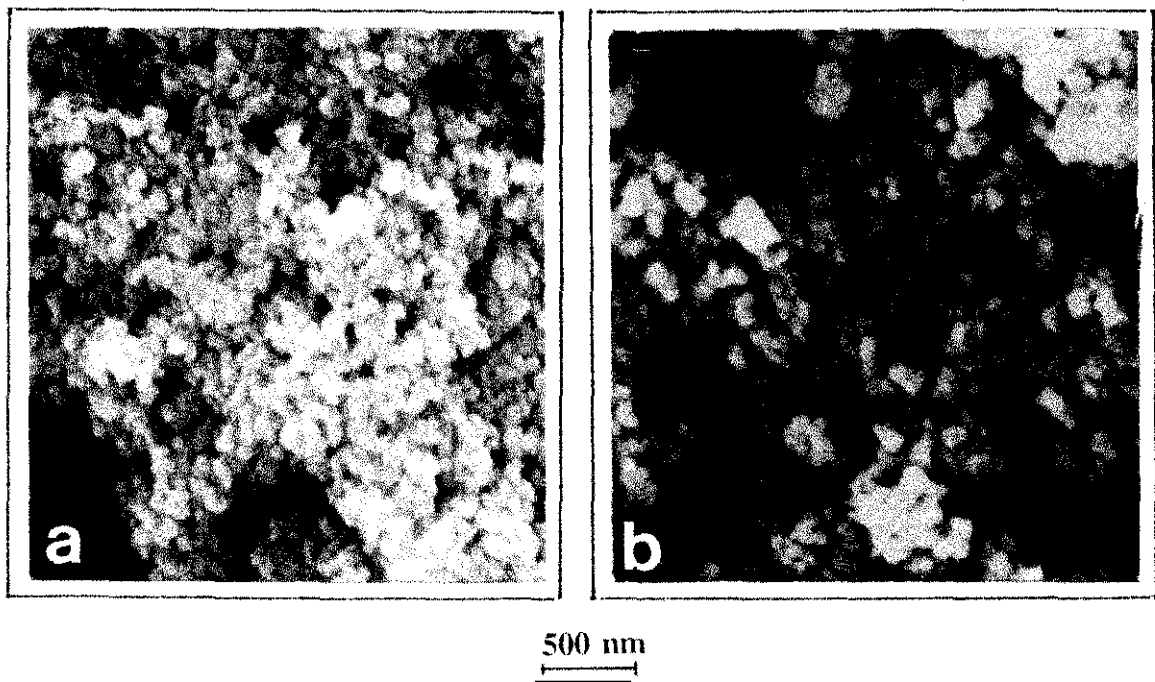


Fig.4.2.17.-Observaciones por MEB de las muestras en polvo a) 5Ti-YTZP y b) 10Ti-YTZP.

Esto indica que cada aglomerado está formado por un número de partículas primarias muy pequeño (máximo 3), lo que implica una porosidad muy baja y, por otro lado, permitirá una buena compactación durante el prensado. La tabla 4.19 recoge las características de los polvos cerámicos de ambas composiciones.

**TABLA 4.19**  
**CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS CALCINADOS DE**  
**LAS MUESTRAS 5Ti-YTZP Y 10Ti-YTZP**

MUESTRA	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d_{\text{BET}}$ (nm)	$d_{\text{MET}}$ (nm)	$d_{\text{MEB}}$ (nm)
5Ti-YTZP	16	61	40	100
10Ti-YTZP	18	54	40	100

***b) Compactación.***

Dado que los aglomerados son cuasiesféricos es de esperar que, durante el llenado de los moldes para el prensado isostático, el polvo cerámico fluya fácilmente y las partículas se agrupen adecuadamente para obtener materiales en verde con porosidad muy pequeña y uniforme. El seguimiento de estas características se ha realizado mediante porosimetría de mercurio que nos determina la distribución y tamaño de los poros en el material previamente prensado isostáticamente.

La figura 4.2.18 muestra las curvas de distribución de tamaño de poro obtenidas para las composiciones 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP. De estos experimentos se deduce lo siguiente:

- i) La densidad aparente de los compactos en verde son 2.10 y 2.17  $\text{g}/\text{cm}^3$  para las composiciones 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP respectivamente.
- ii) El tamaño promedio de poros es 30.5 para 5Ti-YTZP y 27.5 para 10Ti-YTZP.

iii) Existe una distribución cuasi unimodal de los poros, lo que indica una gran uniformidad de la porosidad en los compactos en verde lo que, en principio, asegurará un buen comportamiento durante la sinterización.

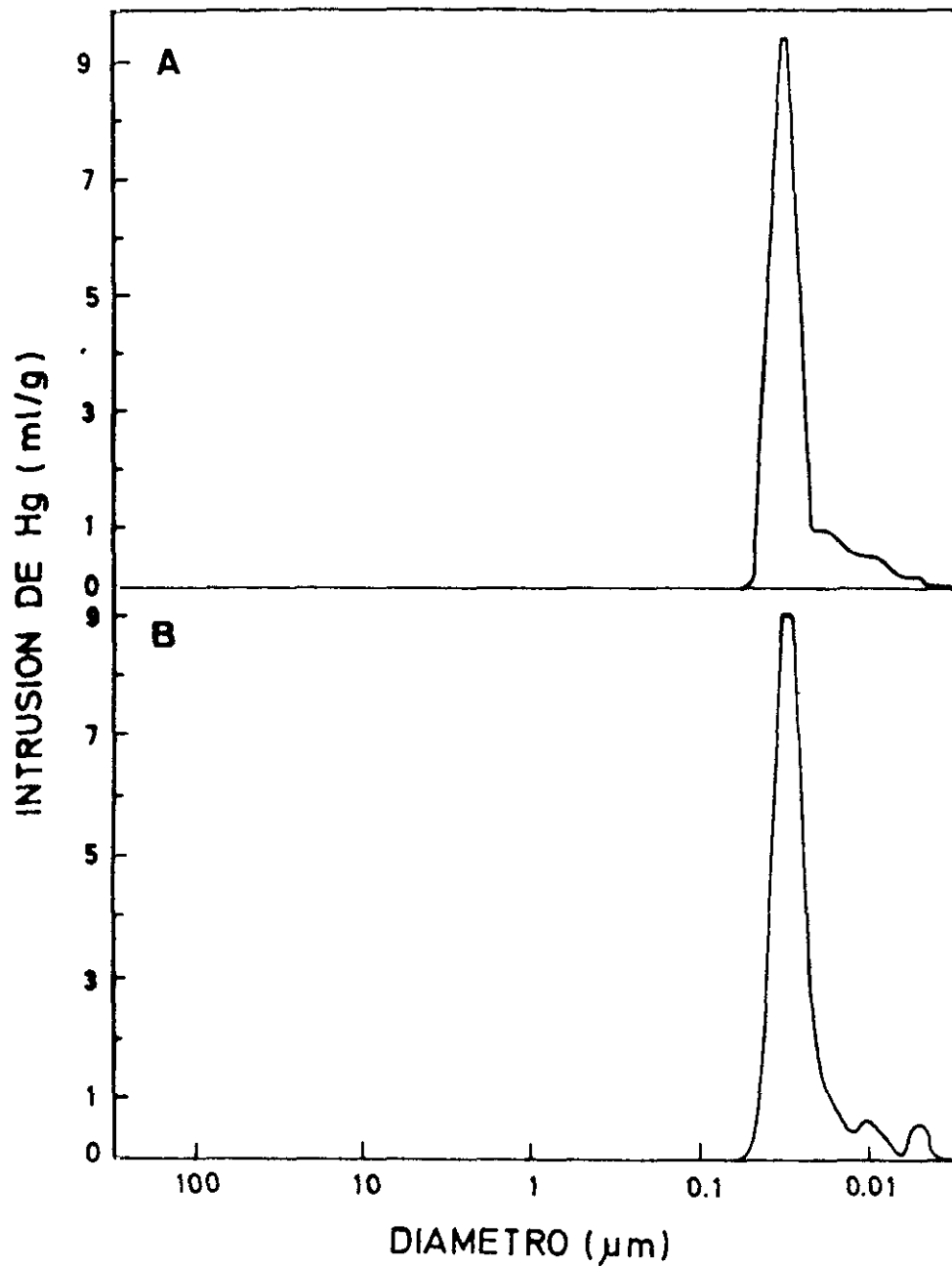


Fig.4.2.18.-Curvas de distribución de tamaño de poro: a) 5Ti-YTZP y b) 10Ti-YTZP.

La figura 4.2.19 muestra la superficie de fractura de los compactos observada mediante MEB. La no presencia de defectos de prensado (fundamentalmente grietas) ni la aparición de aglomerados duros de partículas, confirman los datos obtenidos en la porosimetría de mercurio.

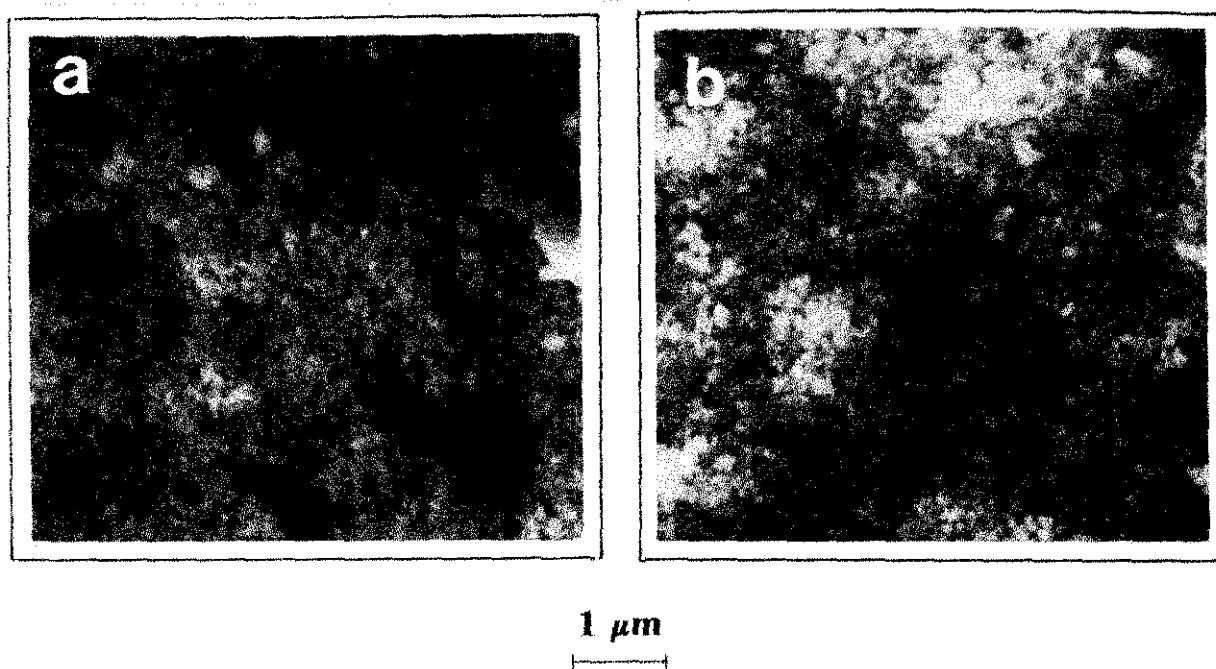


Fig.4.2.19.-Micrografías de la superficie de fractura de los compactos:a) 5Ti-YTZP y b) 10Ti-YTZP.

### *c) Sinterización no isotérmica (Dilatometría).*

Las curvas dilatométricas para las composiciones 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP, junto con la YTZP (Tosoh) sin dopar, están expuestas en la figura 4.2.20, en donde la contracción relativa ( $dl/l_0$ ) se representa en función de la temperatura de sinterización. Las mismas figuras contienen también las curvas de velocidad de densificación para cada una de las composiciones. Aunque las curvas para ambas muestras son similares a la de YTZP sin dopar, sin embargo, se pueden destacar algunos hechos relevantes:

- i) En YTZP sin dopar se detecta ya una densificación macroscópica a temperaturas tan bajas como 900°C, mientras que en las muestras dopadas comienzan a densificar a temperaturas algo más altas, es decir a aproximadamente 1000°C.
- ii) El hecho de no presentarse ningún otro máximo en la curva de velocidad de densificación, indica que la distribución de la porosidad es muy uniforme y el tamaño

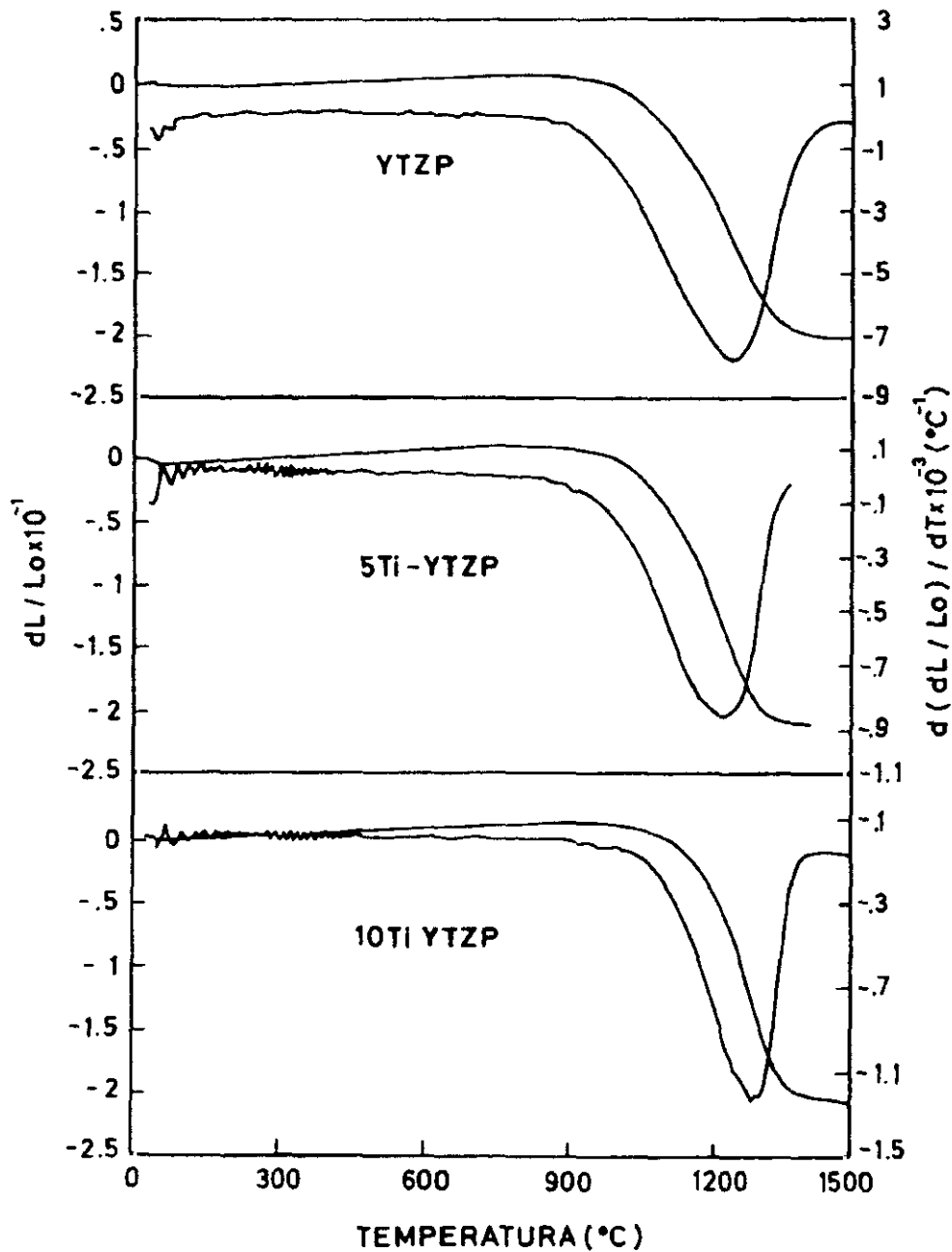


Fig.4.2.20.-Curvas dilatométricas de las muestras referenciadas.

de los poros es prácticamente único en todo el material, lo cual está confirmando la curva cuasi-unimodal de la porosimetría de mercurio.

iii) la densificación del material alcanza el punto final a, aproximadamente, 1400°C para las tres muestras y sus densidades finales son muy semejantes, es decir, 98% en el caso del material 5Ti-YTZP, 99% para 10Ti-YTZP y 97% en YTZP sin dopar.

iv) El tamaño de grano de las tres muestras disminuye en el sentido 10Ti-YTZP > 5Ti-YTZP > 3Y-TZP, (1.8, 0.8, 0.4  $\mu\text{m}$  respectivamente) lo cual es un factor negativo en la fuerza conductora para la densificación. Este crecimiento de grano desplaza hacia temperaturas más altas la sinterización de materiales de YTZP dopados con  $\text{TiO}_2$ .

### *c) Sinterización isotérmica*

En un proceso de sinterización no isotérmico, se hace difícil la consecución de materiales totalmente densificados, sin embargo, en algunos casos es viable por medio de tratamientos de larga duración a la temperatura más relevante del proceso, es decir, a quella en donde la velocidad de densificación es máxima o en la que, aparentemente, el proceso de densificación ha terminado. En nuestro caso, las muestras se trataron a 1400°C durante 5 y 30 horas. La tabla 4.20 recoge los datos obtenidos para las muestras dopadas con  $\text{TiO}_2$ . También se observa en estas muestras que el tamaño de grano aumenta considerablemente con el tiempo de sinterización influyendo negativamente en la densificación del mismo y confirmando, así, lo anteriormente establecido en el caso de la sinterización no isotérmica. Por todo ello, los materiales de YTZP dopados con  $\text{TiO}_2$  utilizados en el estudio de sus propiedades nunca se sinterizaron para tiempos más largos de 2 horas, salvo en el caso de la composición 5Ti-YTZP. Dicha composición se consideró como la mejor desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas y se trató a 1550°C durante largos periodos de tiempo para estudiar la influencia del tamaño de grano sobre el factor crítico de intensidad de tensiones  $K_{IC}$ , como veremos más adelante (4.2.4).

**TABLA 4.20**  
**DENSIDAD Y TAMAÑO DE GRANO DE LAS MUESTRAS YTZP,**  
**5Ti-YTZP Y 10Ti-YTZP SINTERIZADAS ISOTÉRMICAMENTE A 1400°C.**

MUESTRAS	Tiempo (h)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tamaño de grano (μm)
YTZP	5	6.10	0.65
	30	6.10	1.00
5Ti-YTZP	5	6.01	0.68
	30	5.94	1.20
10Ti-YTZP	5	5.85	1.84
	30	5.70	2.6

#### 4.2.2.3.-Discusión.

De los resultados experimentales se deduce que los polvos cerámicos de YTZP dopados con TiO<sub>2</sub> están constituidos por aglomerados muy blandos que se rompen fácilmente durante la compactación dando lugar a materiales uniformemente compactados. Si se tiene en cuenta la distribución homogénea de tamaños de poro, tanto en los materiales preparados via óxidos, como en los obtenidos por precipitación de hidróxido de titanio, se ha de convenir que, tanto la elevada reactividad del óxido de titanio añadido en un caso, como el proceso de lavado en el otro, jugaron un papel muy importante para evitar la formación de aglomerados duros. Estos resultados confirman que, en ambos casos, se trata de polvos cerámicos muy sueltos con porosidad interna alta que conducen a la formación de aglomerados de muy baja resistencia mecánica, ver figuras 4.2.11 y 4.2.17 y, por tanto, de fácil compactabilidad.

Dado que las curvas de distribución de tamaños de poro, ver figuras 4.2.12 y 4.2.18 dan a entender que en ambos tipos de compactos en verde existen dos clases de poros, sin embargo, el hecho de que en las curvas de sinterización mediante dilatometría no se registrara más que un solo máximo en la curva de velocidad de densificación (fig. 4.2.20) está indicando que la cantidad de poros más pequeños es muy baja y, por tanto, todos los poros se eliminan a una temperatura determinada para cada muestra.<sup>17,18</sup> La consecución de materiales con densidad muy cercana a la teórica a temperaturas tan bajas como 1300-1350°C, a pesar de la baja densidad en verde, indica que el número de coordinación de las partículas es alto y la compactación muy uniforme. Además, estos resultados nos llevan a asumir que el número de coordinación de los poros está, probablemente, por debajo del valor crítico  $R_c$ <sup>19,20</sup> y, estos, se eliminan por difusión a través de los bordes de grano. Si bien se produce una rápida densificación a 1000°C, que podría dar lugar a la formación de defectos, como grietas, en el material sinterizado, sin embargo, la ausencia de aglomerados duros, que podrían densificar a una velocidad distinta de los aglomerados blandos, impide la formación de defectos en el material acabado.

De los datos experimentales se pueden extraer otros dos hechos relevantes, uno es la fuerte influencia del  $TiO_2$  en la disminución de la densidad de los materiales obtenidos y, otro, la alta velocidad del proceso de crecimiento de grano en estos materiales.

Si se tienen en cuenta el tamaño de los radios iónicos efectivos de Shannon,<sup>21</sup>  $Ti^{4+}$  (0.68 Å),  $Y^{3+}$  (0.89 Å),  $Zr^{4+}$  (0.79 Å) y  $O^{2-}$  (1.38 Å), se observa que el radio iónico del  $Ti^{4+}$  es el más pequeño de todos ellos y, aunque no se conocen los coeficientes de interdifusión  $D_{Ti-Zr}$ , es de esperar que éste sea más alto que el correspondiente  $D_{Y-Zr}$  y, por tanto, la elevada velocidad del crecimiento de grano sea debida a dicho coeficiente de interdifusión. Si bien se podría pensar en la existencia de pequeñas cantidades de líquido que favorecieran el proceso de crecimiento de grano, sin embargo, las temperaturas más bajas de formación de líquido son 1720 o 1760°C en el sistema  $ZrO_2-TiO_2$ <sup>22</sup>, 2300°C para el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ <sup>23</sup> y 1580°C para el sistema  $TiO_2-Y_2O_3$ <sup>24</sup> que están todas ellas por encima de la temperatura que se ha utilizado en los experimentos de sinterización realizados en la presente memoria. Por tanto, no es de esperar la formación de fase líquida en ninguna de las composiciones estudiadas.



#### 4.2.3.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA DE CIRCONIA

TETRAGONAL  $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$

##### 4.2.3.1.-Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS).

De acuerdo con el estudio sobre el diagrama de *fases en equilibrio* del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , visto en la sección anterior, queda bien establecido que la estructura de la solución sólida  $(\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ,  $x \leq 15$  moles %, es tetragonal, así como el dominio de existencia en dicho sistema. Sin embargo, quedan abiertas algunas cuestiones sobre dicha solución sólida relacionadas con la cristalografía de los iones Ti en la misma, y que son las siguientes:

- i) La simetría del entorno de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  y la posible distorsión de la red provocada por su colocación.
- ii) valencia de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la red de circonia.
- iii) situación de las vacantes oxígeno, es decir, si estas están cerca de los iones dopantes o de los iones  $\text{Zr}^{4+}$
- iv) cuales son las distancias Ti-O y Ti-Ti en la red de circonia.

De todo ello, la *Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)* puede dar una adecuada información, utilizando para ello la radiación sincrotrón. De las dos primeras cuestiones los espectros de absorción de rayos-X y, en particular, en aquellos que se obtienen hasta, aproximadamente, 50 eV tras el umbral de absorción es donde ocurren la mayor parte de los fenómenos de dispersión múltiple, y se denominan espectros XANES "*X-ray Absorption Near Edge Structure*". Sobre las otras dos, los espectros obtenidos a energías más altas del umbral de absorción a partir de, aproximadamente, 50 eV, sólo se producen fenómenos de dispersión simple, los cuales conducen a una estructura fina en la sección eficaz de absorción de tipo sinusoidal, habiéndose denominado a esta región como zona EXAFS, "*Extended X-ray Absorption Fine Structure*". Las dos partes del espectro de absorción de rayos-X, XANES y EXAFS contienen, por lo tanto, información sobre la estructura local del entorno alrededor del átomo central considerado.

Por la complejidad de los fenómenos de dispersión múltiple de los espectros XANES, éstos se utilizan de forma cualitativa como huella dactilar para compararlos con los espectros de una muestra patrón conocida. En cambio, las oscilaciones de los espectros EXAFS se han analizado por métodos de ajuste cuantitativo, una vez extraídas del espectro original y presentados frente a la longitud de onda. En este procedimiento se ajusta, en relación con los datos cristalográficos conocidos de un patrón, los parámetros estructurales del entorno local del átomo considerado tales como, *número de átomos vecinos*, *distancias de coordinación* y *factores Debye-Waller*, que tienen en cuenta el movimiento térmico y/o la desviación estadística de la distancia promedio de un cierto átomo considerado. El procedimiento seguido es el de ajustar, por mínimos cuadrados, las oscilaciones EXAFS y sus transformadas de Fourier, que son función de la distancia radial  $R$ . La transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS es una función de la distribución radial de átomos a valores de  $R$  relacionados con las distancias reales de coordinación con respecto al átomo central emisor. El área de estos picos está relacionada con el número y tipo de átomos a esta distancia. Por otro lado, la anchura de los picos está determinada por el movimiento térmico y/o la distribución radial estadística de los átomos en la esfera considerada, reflejándose, como ya se ha mencionado, en el denominado factor de Debye-Waller.

Los espectros XAS se registraron en el sincrotrón LURE en Orsay (Francia), usando radiación sincrotrón del anillo de almacenamiento DCI (estación D44), funcionando a una energía de 1.85 GeV y con una corriente promedio de 250 mA. Se utilizó un monocromador de Si (111) de doble cristal, en modo de transmisión y usando dos cámaras de ionización como detectores. Los espectros XAS obtenidos corresponden al umbral de absorción K del titanio, registrándose el intervalo entre 4900 y 5600 eV.

Los espectros de la zona EXAFS se analizaron con un paquete de programas para ordenadores personales, desarrollado por Bonin y col.<sup>25</sup> y utilizando las fases y amplitudes teóricas propuestas por Rehr y col.<sup>26</sup> Así se obtuvieron los parámetros, anteriormente mencionados:

-*índices de coordinación (N)*

-*distancias a los átomos vecinos (R)*

-*factores de Debye-Waller ( $\sigma$ ).*

*a).-Estudios XANES.*

Los experimentos se realizaron sobre muestras que eran monofásicas después de sinterizadas, es decir, sólo estaba como única fase la circonia tetragonal ternaria sin la menor posibilidad de la presencia de segundas fases. Por ello, se eligieron las composiciones 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP que, de acuerdo con el diagrama de fases en equilibrio, están dentro del campo de existencia de la circonia tetragonal. La figura 4.2.21. muestra los espectros XANES de las muestras mencionadas anteriormente. La energía del umbral de absorción

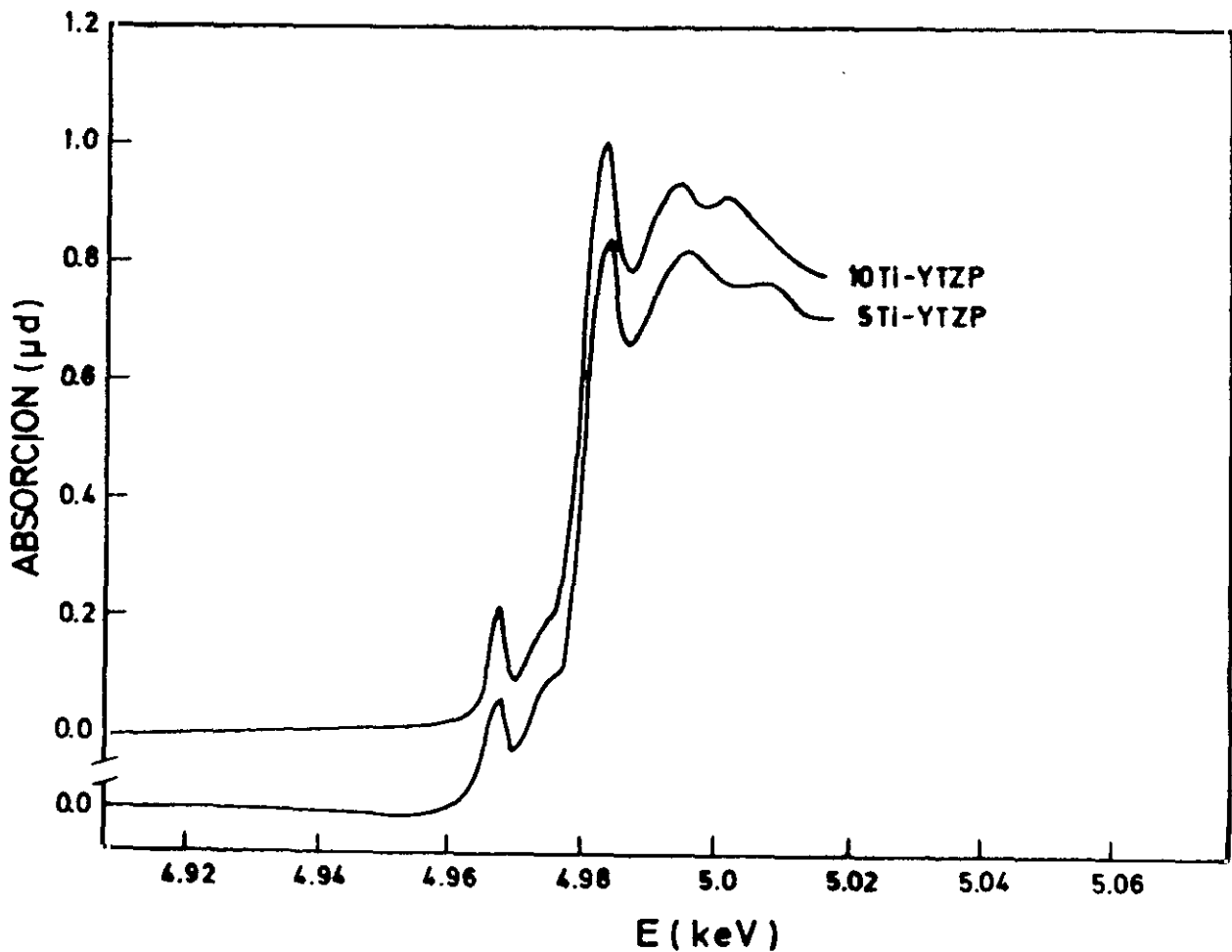


Fig.4.2.21.-Espectros XANES de las muestras 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP.

K del Ti, ha sido determinada como el punto de inflexión entre el pre-pico y el pico principal registrados. Éste está localizado a, aproximadamente, 4972.8 eV y es algo más alto que el que corresponde al Ti metálico como consecuencia del diferente estado de oxidación en cada caso. Para energías más bajas del umbral de absorción K del Ti, se registró un pre-pico relativamente agudo en los espectros XANES de ambas muestras, situado aproximadamente a 4967.5 eV, aunque la resolución de los espectros es bastante baja.

Puesto que los espectros XANES se pueden tomar como huella dactilar para comparar con los espectros de una muestra patrón, la figura 4.2.22 muestra los espectros XANES de

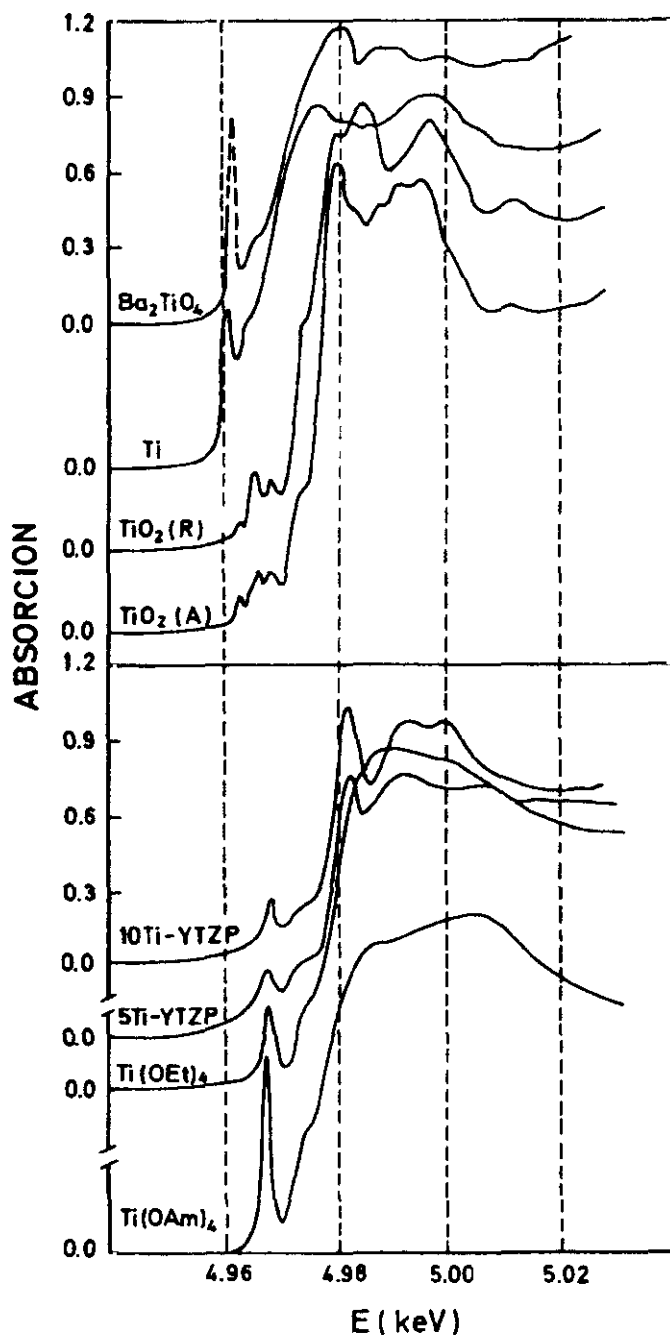


Fig.4.2.22.-  
Espectros XANES de compuestos  
con coordinación conocida del  $\text{Ti}^{4+}$   
no normalizadas.

compuestos en los que se conoce cual es la coordinación del ión  $Ti^{4+}$ , como son: el espectro del rutilo que presenta una coordinación octaédrica distorsionada, el del  $Ba_2TiO_4$  y el del Ti-isopropóxido con coordinación tetraédrica y el Ti-tetraetóxido con coordinación cinco en pirámide con base cuadrada. De la comparación de todos ellos con los espectros XANES de las muestras en estudio se deducen varios hechos:

- a) Que los espectros XANES de los compuestos con  $Ti^{4+}$  en coordinación octaédrica presentan un desdoblamiento en varios pre-picos con uno de mayor intensidad centrado en una energía de  $\sim 4968$  eV.*
- b) Que los compuestos con  $Ti^{4+}$  en coordinación tetraédrica se caracterizan por un pre-pico intenso a 4967 eV.*
- c) Los compuestos con  $Ti^{4+}$  coordinado a cinco oxígenos con distribución en pirámides de base cuadrada, presentan un pre-pico menos intenso a alrededor de 4967.5 eV.*

Dado que las muestras en estudio presentan un pre-pico agudo y de relativamente baja intensidad pero distintos en cada una de ellas (aproximadamente del 20%), puede concluirse que su entorno no es totalmente octaédrico, pudiendo sugerir las características del prepico (intensidad, forma) una coordinación con cinco/seis átomos de oxígeno bastante distorsionada. Por encima del umbral de absorción K del Ti hay, al menos, un pico claramente localizado a 4983.6 eV que también presenta casi la misma intensidad para ambas muestras. Puesto que la posición de este pico es sensible a cambios en las distancias Ti-O, el hecho de presentarse dicho pico a casi las mismas energías para distintas concentraciones, podría estar de acuerdo con una distribución geométrica similar a la de los iones localizados en el entorno del titanio. Sin embargo, estas apreciaciones solo podrán ser válidas si se confirman con los experimentos EXAFS.

### ***b).-Estudios EXAFS***

La información estructural contenida en un espectro EXAFS tiene que ser extraída mediante un tratamiento matemático del espectro registrado. Puesto que la señal EXAFS

es una suma de funciones senoidales individuales producidas cada una de ellas a diferentes capas alrededor del átomo central absorbente y asociada con una clase de átomos vecinos, lo primero que se debe hacer en el análisis de una señal EXAFS es la separación de cada una de las contribuciones a dicha señal.

Por tanto, la primera etapa ha sido la de separar las oscilaciones EXAFS  $\chi(E)$  que es la parte oscilatoria, en la ecuación general  $\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)]$ , de otras contribuciones al coeficiente de absorción total  $\mu(E)$ . Así la figura 4.2.23 muestra la transformación del  $\mu(E)$  de la figura 4.2.21 a  $\chi(k)$  en esta figura. Para lo cual se hace necesario utilizar técnicas de

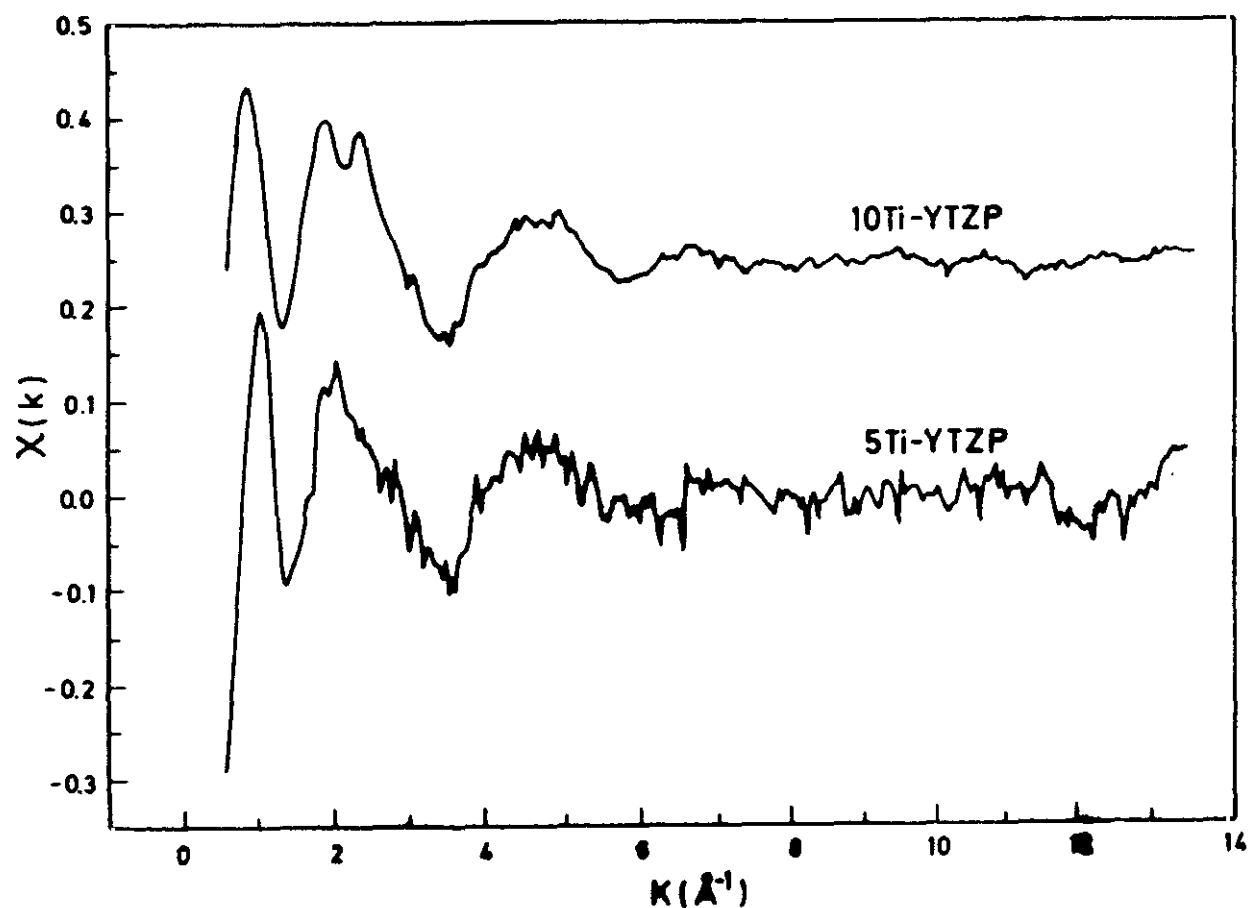


Fig.4.2.23.-Oscilaciones EXAFS extraídas del espectro de absorción en el umbral K del Ti para las muestras indicadas.

se hace necesario utilizar técnicas de aislamiento espectral, tal como la transformada de Fourier, para separar las diferentes contribuciones a la oscilación EXAFS experimental. La figura 4.2.24. muestra las seudofunciones de distribución radial obtenidas por Transformada de Fourier del entorno del titanio así como de dos referencias cristalinas de anatasa y rutilo.

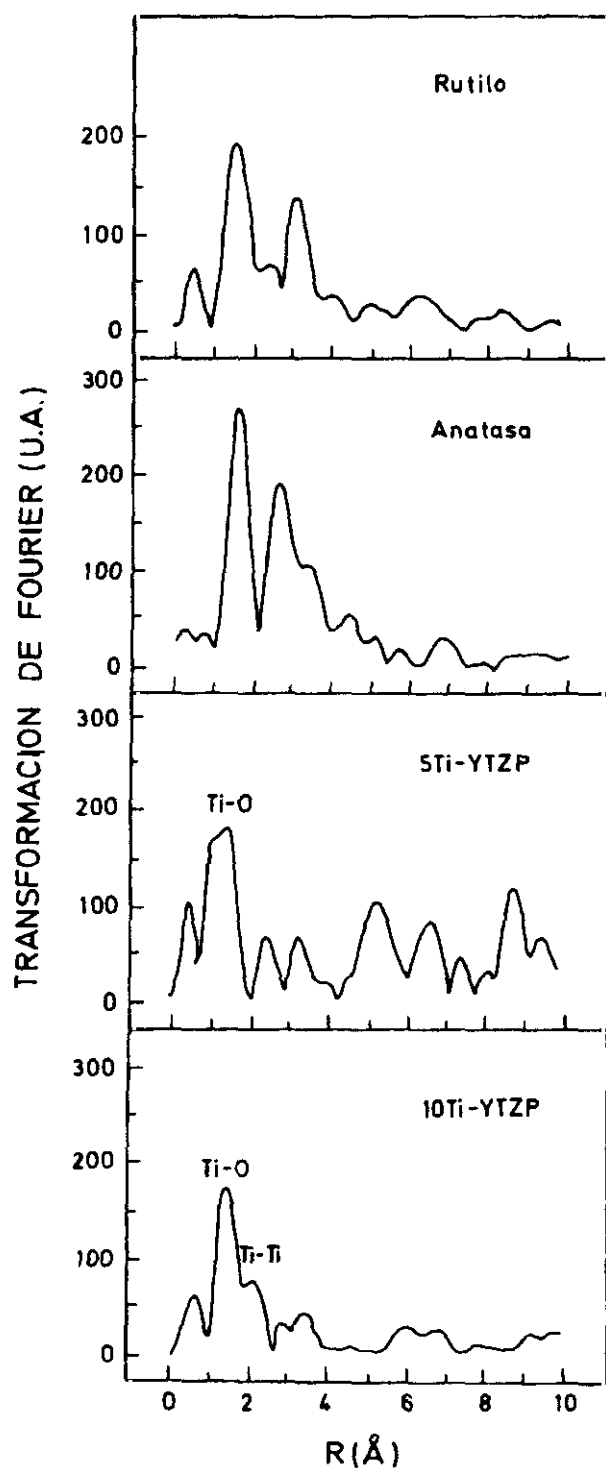


Fig.4.2.24.-

Transformadas de Fourier  
obtenidas de las oscilaciones  
EXAFS de las muestras.

Como se puede observar, la muestra 10Ti-YTZP presenta un espectro parecido a la de referencia, con un máximo principal en torno a 1.6 Å que debe corresponder a una primera esfera de coordinación Ti-O, mientras que la muestra 5Ti-YTZP tiene, además, un máximo a valores de R algo más cortos.

En un primer análisis cuantitativo de estos espectros EXAFS usando una metodología de ajuste para la región de la primera esfera de coordinación, se obtuvieron los siguientes resultados:

**Muestra 10Ti-YTZP 2.9 oxígenos a 1.88 Å y 2.5 oxígenos a 2.05 Å**

**Muestra 5Ti-YTZP 2.6 oxígenos a 1.73 Å y 3.8 oxígenos a 1.87 Å**

Ambos resultados son compatibles con un entorno próximo al octaédrico. En el primer caso, las distancias no difieren mucho de las que corresponden a rutilo y/o anatasa, 1.82 y 2.05 Å respectivamente, mientras que en el segundo caso aparece una distancia muy corta que no tiene explicación más que asumiendo una estructura local del Ti semejante a la que se puede encontrar en  $\text{TiO}_2$  no estequiométrico, en cuyo caso se han detectado unas distancias Ti-O de 1.69 Å. Finalmente, desde los datos de la transformada de Fourier, la figura 4.2.25 recoge los espectros experimentales y teóricos correspondientes al análisis cuantitativo, cuyos datos se han podido obtener recurriendo a las fases y amplitudes recopiladas por Mckale y col.<sup>27</sup> De acuerdo con lo anterior, podría parecer evidente que los resultados EXAFS contradicen, en cierta medida, a los obtenidos mediante XANES por lo que habría que tomarlos con cierta cautela. Sin embargo, se ha de mencionar que el primer análisis cuantitativo de los espectros EXAFS se ha hecho sin tener en cuenta la presencia de otros cationes en la red de circonia tetragonal, como son el del Zr y el del Y que, de alguna manera podrían influir en las distancias y números de coordinación obtenidos.

Se sabe que los máximos de las curvas de la transformada de Fourier no siempre pueden asignarse a distancias interatómicas concretas. Así, los máximos situados en las muestras 5Ti-YTZP y 10 Ti-YTZP entre 1 y 2 Å corresponden a vecinos Ti-O pero, a partir de esta distancia, se pueden superponer sucesivas esferas de coordinación. Así por ejemplo, la región de la Transformada de Fourier de rutilo entre 2 y 4 Å incluye contribuciones de 2ª (Ti-Ti), 3ª (Ti-O) y 4ª (Ti-Ti) esferas de coordinación. En el caso concreto de la circonia



tetragonal se detectan distancias Zr-Zr de 2ª esfera a 3.64-3.68 Å, por lo que, si hubiera sustitución de Zr por Ti, debería aparecer una distancia Ti-Zr próxima a esta. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se hizo un análisis en la muestra 10Ti-YTZP en la que se incluía el primer máximo más el pico que se extiende, aproximadamente, entre 2 y 2.7 Å en la transformada de Fourier. Un análisis equivalente no se ha realizado para la muestra 5Ti-TZP, cuya transformada de Fourier se caracteriza por unos picos correspondientes a la primera esfera de coordinación Ti-O muy bien definidos. En la muestra 10Ti-TZP, dada la posición del segundo máximo, habría que descartar que se trata de distancias Ti-Zr y que éste se debe a vecinos Ti en una segunda esfera de coordinación.

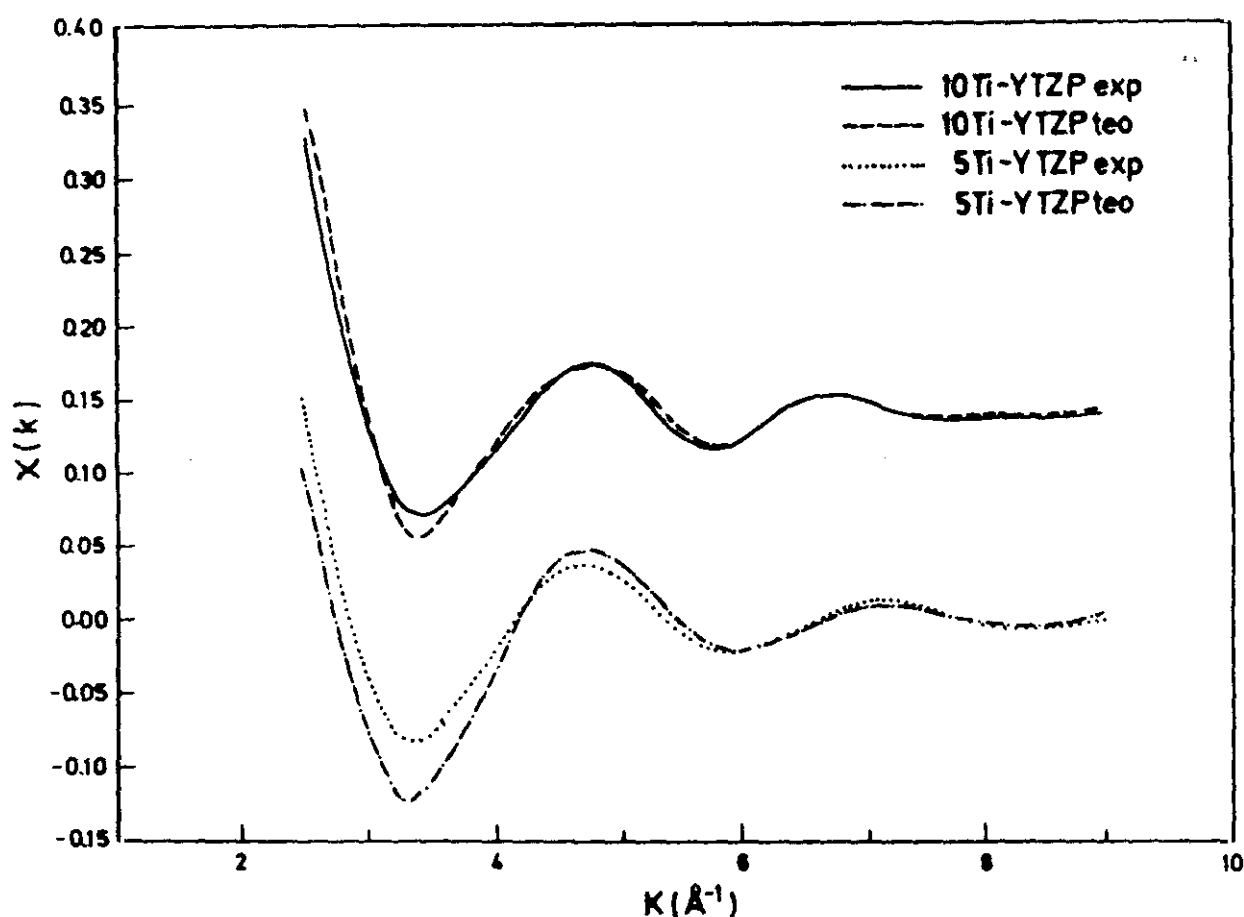


Fig.4.2.25.-Espectros EXAFS experimentales y teóricos correspondientes al primer entorno de coordinación del Ti en las muestras indicadas.

Según esto, los resultados del procedimiento de ajuste son los siguientes:

### 2.2 Oxígenos a 1.88 Å; 1.6 Oxígenos a 2.05 Å y 2.2 Titanios a 2.81 Å

Estos datos indican que la inclusión del segundo máximo en el estudio es compatible con una contribución Ti-Ti a una distancia próxima a la 2ª esfera Ti-Ti en rutilo (2.96 Å), lo que conduce a una disminución importante de la coordinación total Ti-O (3.8 frente a 5), lo que indicaría que la coordinación del  $Ti^{4+}$  es más baja de la octaédrica. Este importante efecto no es extraño, ya que en la TF los dos máximos considerados están muy solapados y su análisis por separado no es posible. Ello puede contribuir, por otra parte, a cometer errores en los números de coordinación de hasta un 20%. Teniendo en cuenta este nuevo análisis y habiéndose determinado el factor de Debye-Waller en todos los casos, se puede hacer un resumen de los resultados EXAFS tal y como se muestra en la tabla 4.21.

**TABLA 4.21**  
**RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS EXAFS**  
**DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS 10Ti-YTZP Y 5Ti-YTZP**

MUESTRA		R(Å)	N	$\Delta\sigma^2(\text{\AA}^2 \times 10^{-3})$
10Ti-YTZP 1º Ajuste	Ti-O	2.9 a 1.88	5.4	0.1
	Ti-O	2.5 a 2.05		0.1
2º Ajuste	Ti-O	2.2 a 1.88	3.8	0.1
	Ti-O	1.6 a 2.05		0.1
	Ti-Ti	2.2 a 2.81		0.1
5Ti-YTZP	Ti-O	2.6 a 1.73	6.4	0.1
	Ti-O	3.8 a 1.87		0.1

N, número de coordinación, R, distancia interatómica y  $\Delta\sigma^2$  diferencia en el factor Debye-Waller con respecto al rutilo.

#### 4.2.3.2.-Espectroscopía IR

Como ha sido sugerido,<sup>28</sup> la espectroscopía IR es más sensible que la difracción de rayos-X a pequeños cambios producidos en la red cristalina de las fases de  $\text{ZrO}_2$ . Por tanto, la espectroscopía IR podría dar nuevas y prácticas informaciones sobre los fenómenos que determinan la estabilización/desestabilización de la circonia. Por otro lado, se ha de tener en cuenta la importancia añadida de que se trata de una técnica de estudio, como la espectroscopía Raman, no destructiva. Si bien el rango de frecuencias más importante está situado entre 300 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros se registraron en el rango de frecuencias que permite el espectrómetro utilizado, es decir, entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  sobre polvo de las muestras YTZP, 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP diluidas en KBr y prensadas, habiéndose utilizado el método de transmisión. El estudio ha estado focalizado, fundamentalmente, sobre las frecuencias vibracionales en el rango de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

La figura 4.2.26 recoge los espectros IR de las tres muestras mencionadas.

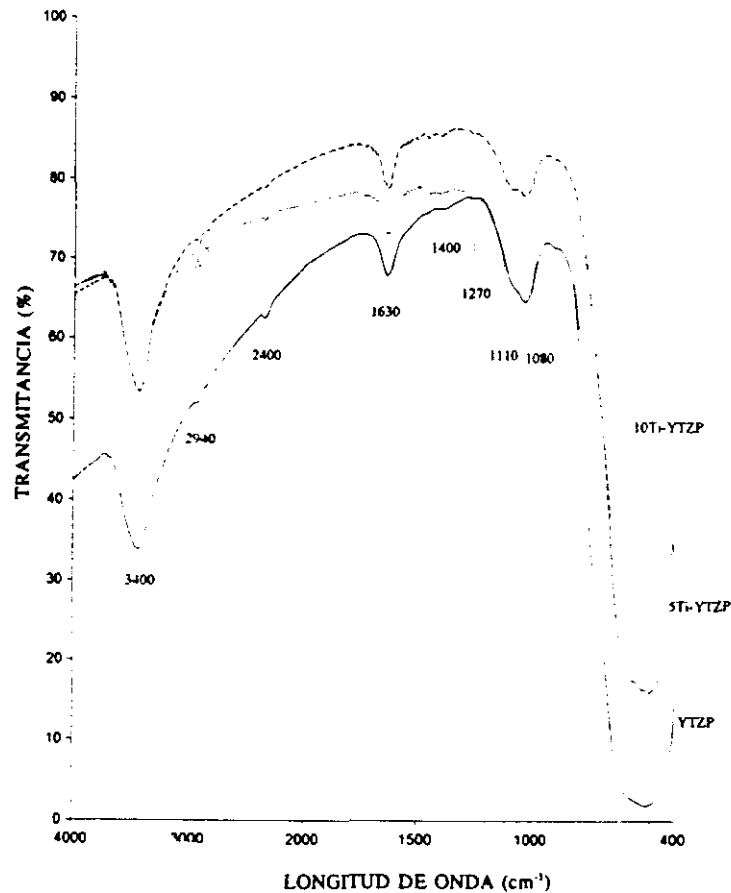


Fig.4.2.26.- Espectros IR de las muestras referenciadas.

En todas ellas se observan claramente las bandas a  $3400$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a  $\text{H}_2\text{O}$ . También una pequeña banda a  $2400\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a  $\text{CO}_2$  adsorbido. Otras bandas en la región de  $800$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  también pueden observarse pero, en general, suelen ser debidas a especies moleculares adsorbidas y no son bandas estructurales, por lo que no serán tenidas en cuenta en este estudio.

En la región de frecuencias de  $400$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  se pueden observar varias bandas, tal y como se pone de manifiesto en la figura 4.2.27 y la tabla 4.22.

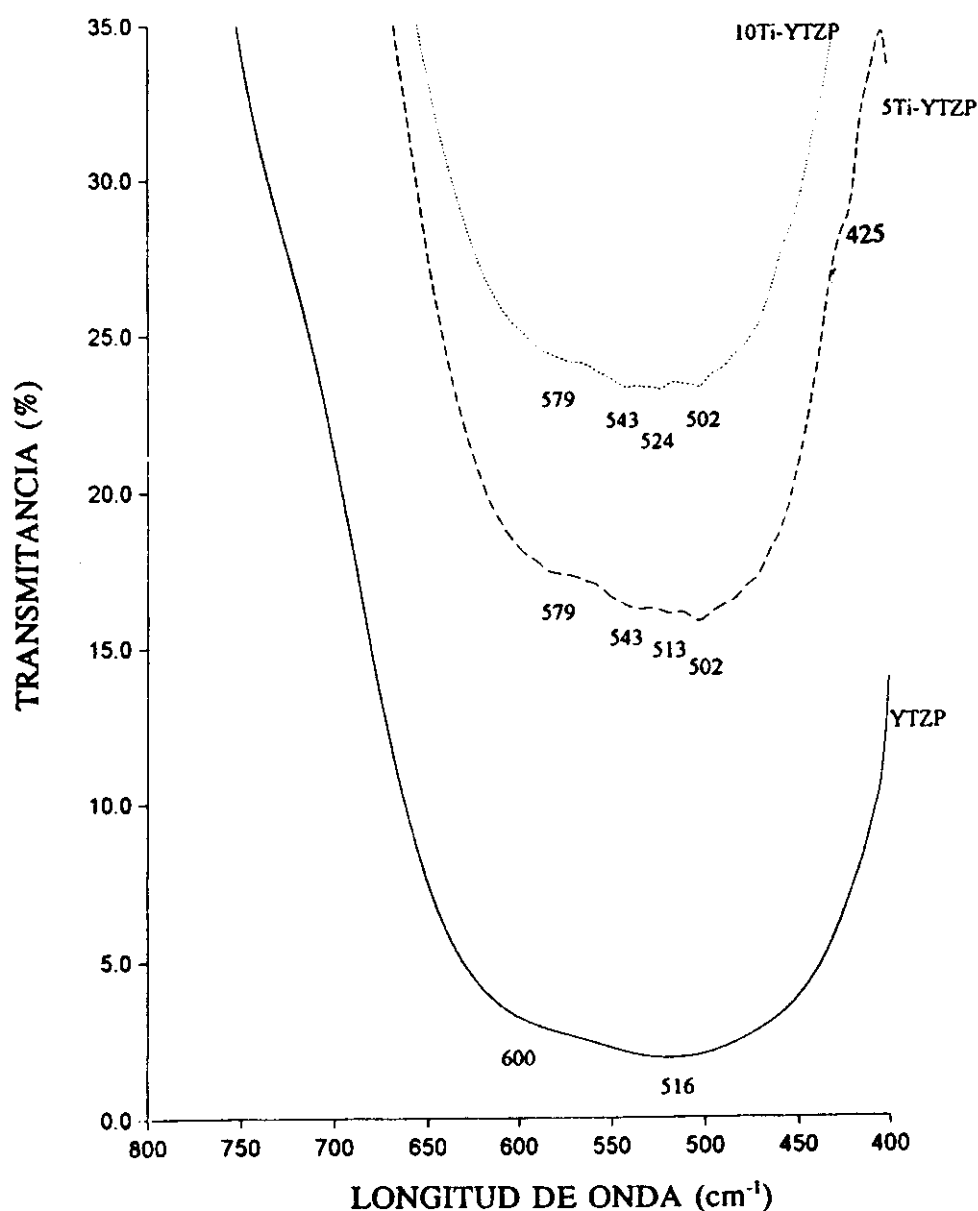


Fig.4.2.27. Espectros IR en la región de frecuencias de  $400$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

**TABLA 4.22**  
**FRECUENCIAS DE LAS BANDAS**  
**DE MUESTRAS BASADAS EN TZP**

MUESTRAS	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> )		
YTZP	400	510	600
5Ti-YTZP	425	513	579
10Ti-YTZP	457	524	579
Y-TZP <sup>29</sup>	435	510	575
Ce-TZP <sup>30</sup>	-	512	597

Las bandas, en ninguno de los casos estudiados, son fácilmente detectables por lo que se ha tenido que recurrir a hacer una ampliación de los distintos espectros IR en el rango de frecuencias de 400 a 800 cm<sup>-1</sup> tal y como se representa en la figura 4.2.27. Aunque las bandas pueden estar algo desplazadas con respecto aquellas con las que, en principio, se pueden tomar como referencia<sup>29</sup>, todas ellas pueden corresponder a la estructura tetragonal. También se han puesto en la tabla 4.22 las bandas correspondientes a la circonia tetragonal Ce-TZP.<sup>30</sup>

De acuerdo con los resultados de Phillippi y Mazdiyasni,<sup>29</sup> las bandas a 365, 435, 510 y 575 cm<sup>-1</sup> parecen ser claramente de circonia tetragonal estabilizada con 3 moles % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las soluciones sólidas 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZPE, la banda a 365 cm<sup>-1</sup> no pudo ser detectada por las limitaciones del espectrómetro utilizado, pero las demás bandas, a más altas frecuencias, si fueron detectadas, en especial aquellos modos activos a 510 y ~ 580 cm<sup>-1</sup> que son de circonia tetragonal YTZP fuertemente distorsionada.

#### 4.2.3.3.-Espectroscopía Raman.

Como ya se ha dicho antes con profusión, la fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  pura transforma a la fase monoclinica, con un cambio expansivo de volumen destructivo a, aproximadamente,  $950^\circ\text{C}$  durante el enfriamiento desde una temperatura más alta de sinterización<sup>31</sup>. La fase tetragonal (t) de alta temperatura puede ser retenida a temperatura ambiente bajando la temperatura de transformación  $t \rightarrow m$  mediante la adición de determinados óxidos que forman soluciones sólidas con  $\text{ZrO}_2$ . Así la adición de óxidos de tierras raras a  $\text{ZrO}_2$  disminuye la tetragonalidad (c/a).<sup>32</sup> Sin embargo, la adición de óxidos como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a la circonia tetragonal estabilizada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-TZP) aumenta la tetragonalidad y, en algunos casos, se aumenta la temperatura de transformación  $t \rightarrow m$ .<sup>33</sup> Recientemente se ha visto que adiciones de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a YTZP aumentaban el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) tanto en la dirección a como en la c de la estructura de la circonia tetragonal, lo cual fue atribuido a la coordinación tetraédrica del  $\text{Nb}^{5+}$  con los iones oxígeno cuando entra en la solución sólida en YTZP<sup>34</sup>. Sin embargo, la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a circonia aumenta el ( $\alpha$ ) en la dirección a y lo disminuye en la dirección c de la estructura de la tetragonal.<sup>35</sup> Por tanto, parece que el grado de expansión anisotrópica de la circonia tetragonal depende en gran medida de la distribución atómica en los óxidos que componen la solución sólida<sup>36</sup> y, de ahí que puedan existir diferencias en la coordinación y en la fuerza de enlace catión-oxígeno entre dos soluciones sólidas YTZP y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -YTZP y, de la misma manera, entre YTZP y  $\text{TiO}_2$ -YTZP. Puesto que la *espectroscopía Raman* es sensible al entorno local de los cationes, es posible elucidar esta situación en lo que se refiere a YTZP y  $\text{TiO}_2$ -YTZP.

La figura 4.2.28 muestra los espectros Raman de las soluciones sólidas  $(\text{TiO}_2)_x$ -(YTZP)<sub>1-x</sub> ( $x = 1$  a 20 moles %) comparativamente con la YTZP sin dopar. Todos los espectros muestran las bandas Raman características de la circonia tetragonal, es decir, a frecuencias de 147, 259, 322, 464, 606 y  $642\text{ cm}^{-1}$ . De las seis bandas Raman, aquellas próximas a 260 y  $640\text{ cm}^{-1}$  se desplazan hacia frecuencias más altas conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  en la solución sólida tetragonal de circonia. Puesto que el ión  $\text{Ti}^{4+}$  tiene un radio iónico de 0.068 nm en coordinación seis, es de esperar que la longitud del enlace Zr-O en YTZP disminuya conforme aumenta la cantidad de  $\text{TiO}_2$  introducida en la estructura tetragonal de circonia.

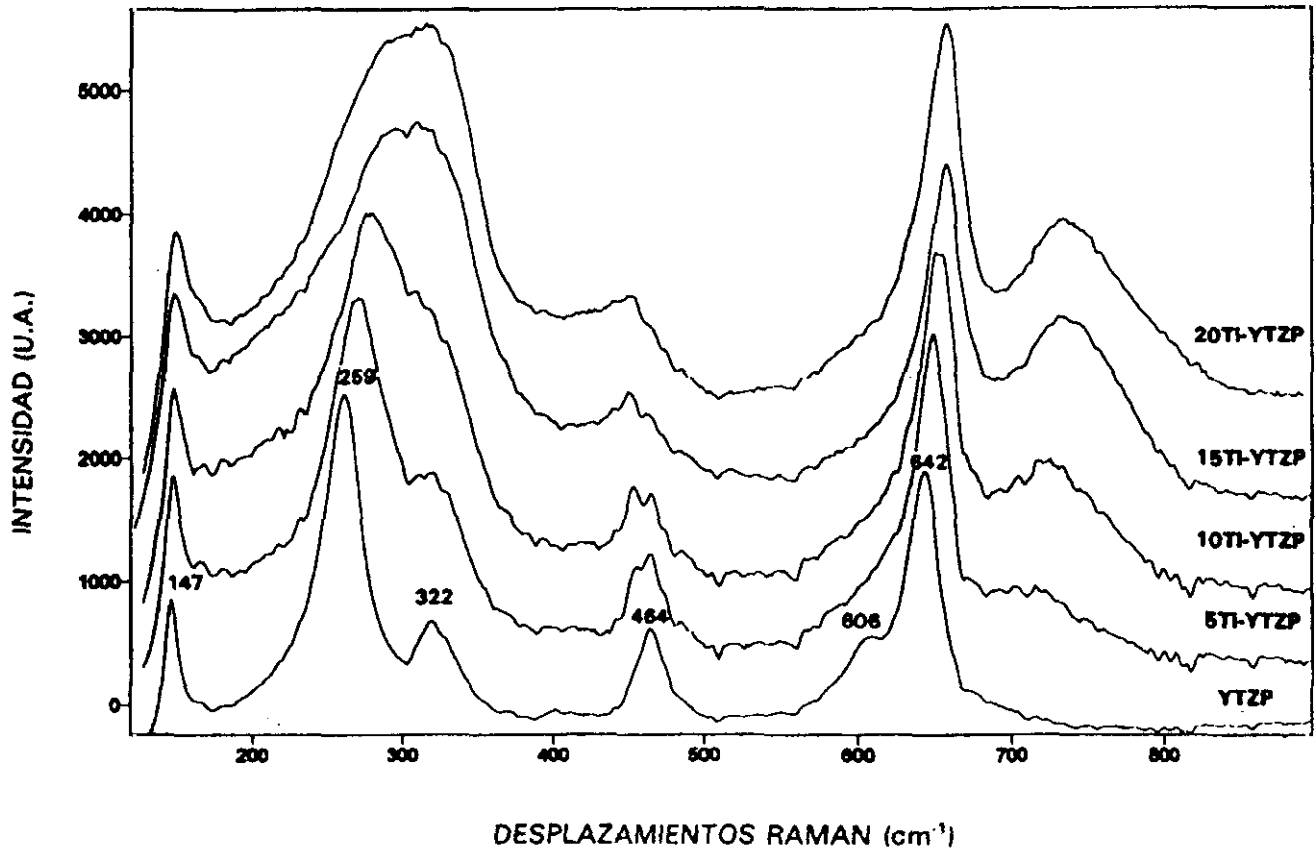


Fig. 4.2.28.-Espectros Raman de las muestras en función del contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Si la sustitución del  $\text{Zr}^{4+}$  por los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se hiciera de una manera estadística en la red de circonia tetragonal, es decir, adoptando los iones  $\text{Ti}^{4+}$  la coordinación con 7-8 oxígenos como ocurre con el  $\text{Zr}^{4+}$ , entonces se debería producir un desplazamiento de todas las bandas Raman hacia frecuencias más altas, o más bajas como ocurre con el  $\text{Ce}^{4+}$  en la solución sólida tetragonal  $12\text{Ce-TZP}^{37}$ . Sin embargo, ocurre que sólo las bandas a 259 y  $642\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los enlaces  $\text{Zr-O}_{II}$  (más largo) y  $\text{Zr-O}_I$  (más corto),<sup>38</sup> son las que se desplazan. Este selectivo desplazamiento de las bandas Raman sugiere que el entorno local de los cationes en el sistema ternario  $\text{TiO}_2\text{-YTZP}$  es distinto al de los cationes en el sistema binario YTZP, donde los cationes están coordinados a ocho oxígenos y, probablemente, está relacionado con un acortamiento de las longitudes promedio de los

enlaces catión oxígeno. Además, como se puede observar en la misma figura, las bandas Raman se hacen más anchas conforme aumenta la cantidad de iones  $\text{Ti}^{4+}$  introducidos en la solución sólida de YTZP, como consecuencia de la aparición de un cierto orden-desorden al sustituir los iones  $\text{Zr}^{4+}$  por los iones  $\text{Ti}^{4+}$ .<sup>37,39</sup> También, algunos de los seis modos activos Raman acaban por desaparecer para altos contenidos de  $\text{TiO}_2$ .

La figura 4.2.29 muestra la variación de los desplazamientos Raman en función del contenido de  $\text{TiO}_2$  de las soluciones sólidas  $\text{TiO}_2$ -YTZP, de las bandas correspondientes a las frecuencias 259 y  $642\text{ cm}^{-1}$ , y en la figura 4.2.30 la variación de la anchura media de pico de la banda de frecuencia  $259\text{ cm}^{-1}$ . En ambas gráficas se ha encontrado una relación lineal

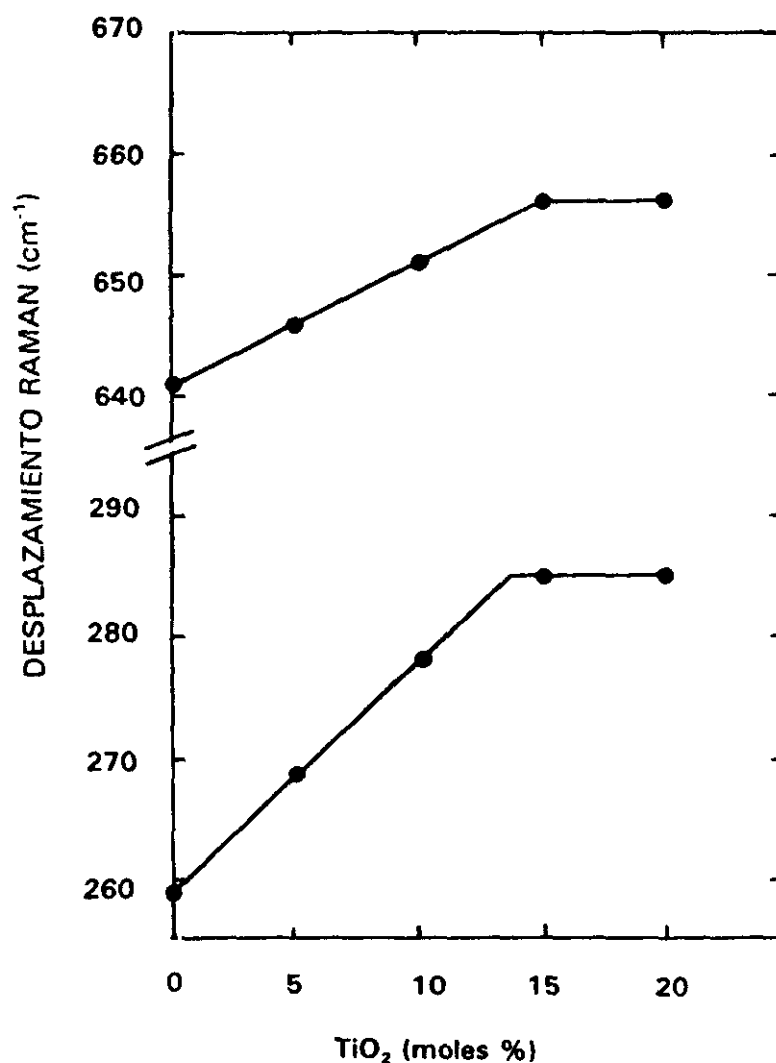


Fig.4.2.29.-Desplazamientos de los modos Raman a frecuencias de 260 y  $640\text{ cm}^{-1}$ .



que, a partir de una concentración determinada de  $\text{TiO}_2$ , que delimita la solubilidad sólida del  $\text{TiO}_2$  en Y-TZP, el desplazamiento se hace constante. Los valores encontrados para el límite de solubilidad se sitúan entre 13 y 15 moles % de  $\text{TiO}_2$ , los cuales están en razonable acuerdo con aquellos encontrados mediante la medida de los parámetros  $a$  y  $c$  de la celdilla unidad de circonia tetragonal que situaba este límite entre 12 y 14 moles % de  $\text{TiO}_2$  (figura 4.2.3). Esta relación lineal de la frecuencia Raman con la concentración de  $\text{TiO}_2$  indica una distorsión continua de la subred Zr-O pero, en principio, no sugiere que la sustitución del  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  se haga de forma estadística.<sup>40</sup> A partir de 10 moles % de  $\text{TiO}_2$  aparece una nueva banda hacia  $720\text{ cm}^{-1}$  que aumenta hasta  $740\text{ cm}^{-1}$  con 15 moles % de  $\text{TiO}_2$  y se mantiene constante en 20 moles % de  $\text{TiO}_2$ . Esta nueva banda parece corresponder a  $\text{ZrTiO}_4$ .

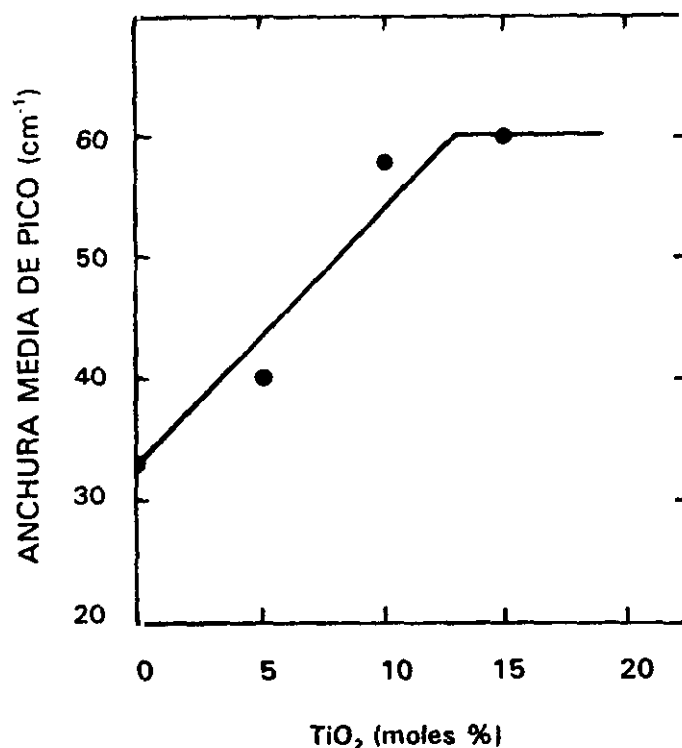


Fig.4.2.30.-Variación de la anchura media de pico de la banda Raman de  $259\text{ cm}^{-1}$ .

Si tomamos en consideración la relación de la frecuencia Raman a  $642\text{ cm}^{-1}$  con el enlace más corto  $\text{Zr-O}_1$ , las variaciones que se producen en esta frecuencia se deben asimilar con las que tienen lugar en el parámetro  $a$  de la celdilla unidad que, por otro lado, son mucho más elevadas que las variaciones que se producen en la banda de  $259\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponden con las que tienen lugar en el parámetro  $c$ .

#### 4.2.3.4.--Estudio tentativo de la posición de los oxígenos y longitudes de enlace en las soluciones sólidas YTZP y $\text{TiO}_2$ -YTZP.

Debido al interés práctico de los materiales cerámicos basados en circonia tetragonal estabilizada TZP, se están realizando grandes esfuerzos en conocer más detalladamente su estructura, incluyendo la tetragonalidad  $c/a$ , así como la coordinación de los cationes y la configuración de los enlaces, con el objeto de explicar sus propiedades y su relación con la estabilidad. Los parámetros  $a$  y  $c$  y, por tanto, la tetragonalidad han sido medidos, generalmente mediante difracción de rayos-X, sobre numerosas circonias tetragonales.<sup>41-44</sup> Sin embargo, esta técnica no tiene en cuenta la posición de los oxígenos y, así, las longitudes de enlace quedan indeterminadas. Mediante espectroscopía Raman, se ha podido conseguir información sobre las longitudes promedio de enlaces y su variación con el tipo y cantidad de dopante en circonia tetragonal.<sup>45,46</sup> Por otro lado, se ha demostrado la eficacia de la técnica EXAFS, que es específica de cada elemento, para el estudio del entorno local de los dopantes en el caso concreto de la circonia tetragonal.<sup>47-49,50</sup> A pesar de esto la mejor técnica para establecer una estructura promediada de la circonia tetragonal, es la difracción de neutrones. Esta es más sensible a la posición de los oxígenos que la difracción de rayos-X<sup>51</sup> y, cuando se usa el método de Rietveld en el análisis de los datos,<sup>52</sup> se obtienen valores muy precisos tanto de la posición de los oxígenos como de los parámetros de red.

En el presente trabajo no se ha dispuesto de ninguna de las dos últimas técnicas, no obstante se han determinado, de forma tentativa, las posiciones de los iones oxígeno y las longitudes de enlace O-O, Zr-O<sub>I</sub> y Zr-O<sub>II</sub>, teniendo en cuenta los valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$ , calculados con un error de  $\pm 0.0005$  Å, y se han comparado con algunos valores obtenidos mediante dicha técnica de difracción de neutrones sobre polvos de circonia tetragonal estabilizada.<sup>53-59</sup> Los cálculos han sido realizados teniendo en cuenta unas relaciones simples, totalmente empíricas, entre los parámetros de red y los desplazamientos de los iones oxígeno.<sup>60</sup>

Antes de entrar en dichos cálculos hemos de hacer algunas consideraciones previas sobre la estructura tetragonal de la circonia que, como es conocido, deriva de la estructura fluorita en la que cada cation está coordinado a ocho aniones. En dicha estructura la longitud del enlace entre catión y anión es  $a\sqrt{3}/4$  y las distancias de contacto anión-anión son  $a/2$

donde  $a$  es el parámetro de la celdilla unidad cúbica centrada en las caras. La estructura tetragonal se deriva, así, por desplazamiento de los iones oxígeno a lo largo de uno de los ejes cúbicos y este desplazamiento de los iones oxígeno se hace alternativamente, hacia arriba y hacia abajo. El eje en el que tiene lugar este desplazamiento se alarga, dando lugar a la distorsión tetragonal. El grupo espacial es formalmente  $P4_2/nmc$ , pero la estructura se tiene que describir como una celdilla tetragonal centrada en las caras para preservar su relación con la estructura fluorita. De esta manera, los parámetros  $a$  y  $c$  son casi iguales y la distorsión tetragonal viene directamente dada por la relación  $c/a$ . El desplazamiento del oxígeno desde su posición en la estructura ideal de fluorita viene dado por un cambio  $\delta$  que, en el caso concreto del parámetro  $c$ , se corresponde con un desplazamiento físico  $\delta_c$ . La figura 4.2.31 muestra parcialmente la estructura tetragonal, poniendo de manifiesto la coordinación de dos cationes  $Zr^{4+}$ . Como se ve, cada cation está coordinado a dos tetraedros

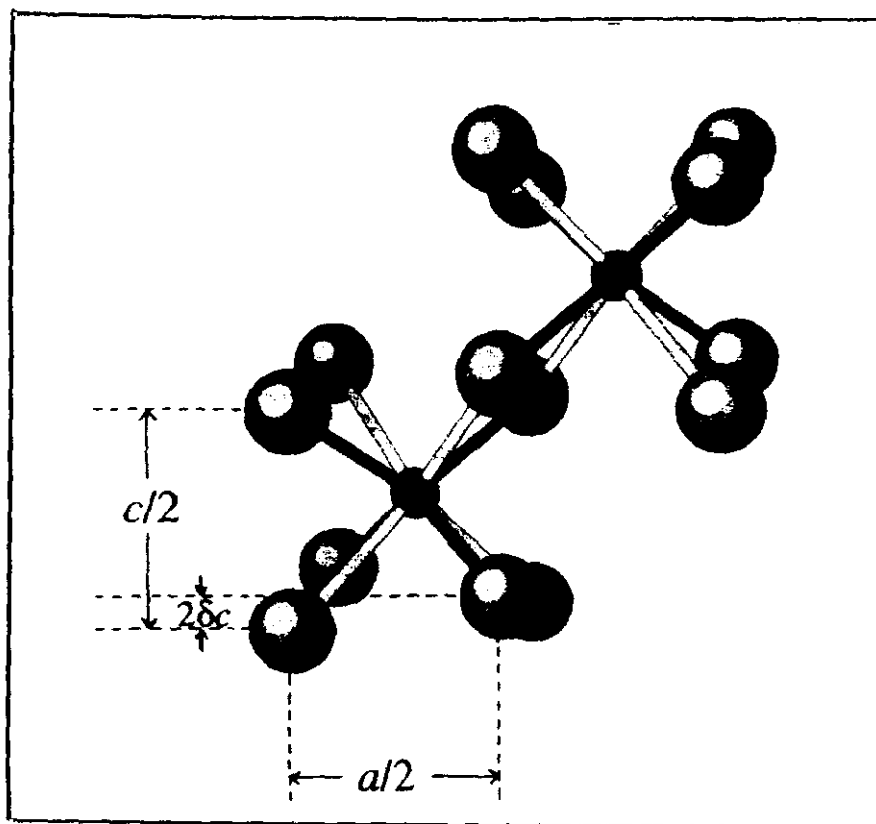


Fig. 4.2.31.-Aspecto parcial de la estructura de la circonia tetragonal<sup>60</sup>.

que se entrelazan, uno interior ligeramente comprimido y otro exterior que se alarga. Así, un oxígeno que forma parte del tetraedro interior de un catión, forma parte también del tetraedro exterior del otro catión, es decir, son oxígenos cristalográficamente equivalentes. Con esta suposición no están muy de acuerdo aquellos que, habitualmente, utilizan EXAFS y proponen diferentes enlazamientos y características vibracionales para estos oxígenos.<sup>61,62</sup> De acuerdo con estas consideraciones, la distorsión tetragonal dará lugar a la existencia de dos longitudes de enlace distintas, la más corta vendrá dada por:

$$d_{Zr-O_I} = \sqrt{a^2/8 + c^2(1/4 - \delta)^2}$$

y la más larga por:

$$d_{Zr-O_{II}} = \sqrt{a^2/8 + c^2(1/4 + \delta)^2}$$

También habrá dos contactos oxígeno-oxígeno distintos, uno a lo largo del eje c a la distancia:

$$d_{O-O}^c = c/2$$

y el otro, formando un pequeño ángulo con el eje a, a una distancia:

$$d_{O-O}^a = \sqrt{a^2/4 + 4c^2\delta^2}$$

Teniendo en cuenta estas dos últimas expresiones y manteniendo la igualdad de las dos distancias de contacto oxígeno-oxígeno en la estructura tetragonal, se ha podido establecer una relación simple entre el parámetro de desplazamiento de los oxígenos y la tetragonalidad  $c/a$ <sup>60</sup> según la expresión:

$$\delta = \frac{1}{4} \sqrt{1 - a^2/c^2}$$

o, mejor, esta otra:

$$\delta = 0.24\sqrt{1 - a^2/c^2}$$

en la que la reducción de 1/4 a 0.24 se hizo sobre la consideración de que este último factor responde mejor a una situación en la que el contacto oxígeno-oxígeno a lo largo del eje c es ligeramente más largo que el otro contacto oxígeno-oxígeno.

De acuerdo con todas la apreciaciones hechas anteriormente, la tabla 4.23 recoge los datos obtenidos para  $\delta$  en el caso de las soluciones sólidas 3Y-TZP, 5Ti2-YTZP y 10Ti-TZP de forma comparativa con las de las referencias indicadas.

**TABLA 4.23**  
**RESULTADOS OBTENIDOS SOBRE**  
**DISTINTAS MUESTRAS DE CIRCONIA TETRAGONAL**

MUESTRAS	Parámetros de red (nm)			
	$\delta$	a	c	Ref.
3.9Y-TZP	0.0434	0.5197	0.5181	60
3.7Y-TZP	0.0436	0.5092	0.5179	58
ZrO <sub>2</sub> (T)	0.0460	0.5078	0.5169	53
3Y-TZP	0.0435	0.5093	0.5172	(*)
4Ti-3YTZP	0.0458	0.5090	0.5184	60
5Ti-3YTZP	0.0482	0.5084	0.5181	(*)
8Ti-3YTZP	0.0480	0.5081	0.5188	60
10Ti-3YTZP	0.0499	0.5070	0.5183	(*)
12Ti-3YTZP	0,0508	0.5071	0.5194	60

(\*) Presente trabajo

Con los parámetros  $\delta$  calculados que son muy próximos a aquellos medidos mediante difracción de neutrones,<sup>60</sup> se han determinado las distancias de los enlaces Zr-O<sub>I</sub>, Zr-O<sub>II</sub> y O-O a lo largo de los ejes a y c en la estructura tetragonal, los cuales nos muestra la tabla 4.24 comparativamente con otros obtenidos haciendo uso de otras técnicas. De estos datos se deduce que los enlaces más cortos, es decir, Zr-O<sub>I</sub> se van acortando considerablemente (1.33 %) conforme aumenta la concentración de TiO<sub>2</sub> hasta 10 moles % en la red de circonia

**TABLA 4.24**  
**LONGITUDES DE LOS ENLACES Zr-O EN**  
**SOLUCIONES SÓLIDAS DE CIRCONIA TETRAGONAL**

MUESTRAS	Longitud de enlace (nm)				
	Zr-O <sub>I</sub>	Zr-O <sub>II</sub>	d <sub>O-O</sub> <sup>c</sup>	d <sub>O-O</sub> <sup>a</sup>	Ref.
ZrO <sub>2</sub> (1295°C) A	0.2086	0.2440			63
ZrO <sub>2</sub> (2045°C) C	0.2095	0.2470			63
3Y-TZP B	0.2080	0.2380	0.2580	0.2610	64
3Y-TZP C	0.2110	0.2330			41
3Y-TZP	0.2093	0.2355	0.2585	0.2586	(*)
5Ti-YTZP	0.2079	0.2371	0.2542	0.2590	(*)
10Ti-TZP	0.2065	0.2380	0.2535	0.2591	(*)

(A) datos obtenidos por difracción de neutrones

(B) obtenidos por rayos-X

(C) obtenidos mediante EXAFS

(\*) Presente trabajo

tetragonal. Por el contrario, los enlaces más largos  $\text{ZrO}_{\text{II}}$  se alargan imperceptiblemente (1.05%). Ello implica que, de acuerdo con Michel y col.<sup>64</sup> las constantes de fuerza de dichos enlaces corresponderían, aproximadamente, a 1.6 y 0.75  $\text{N cm}^{-1}$  respectivamente en el caso de YTZP y, aproximadamente, a 3 y 0.65  $\text{N cm}^{-1}$  para la muestra 10Ti-YTZP. Estos valores están en razonable acuerdo con aquellos calculados por Michel y col.<sup>64</sup> de 2.1 y 0.7  $\text{N cm}^{-1}$  para la muestra Y-TZP y que, por un lado, ponen de manifiesto la importante diferencia en la fuerza de los dos tipos de enlace  $\text{Zr-O}_I$  y  $\text{ZrO}_{\text{II}}$  y, por otro lado, la fuerte influencia de la presencia de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la red de circonia tetragonal que aumenta bastante dicha diferencia. Teniendo en cuenta los valores calculados para  $\text{Zr-O}_I$  y  $\text{ZrO}_{\text{II}}$ , la figura 4.2.32 recoge esquemáticamente el entorno local de los átomos de circonio que se propone para la estructura tetragonal de circonia 3Y-TZP.

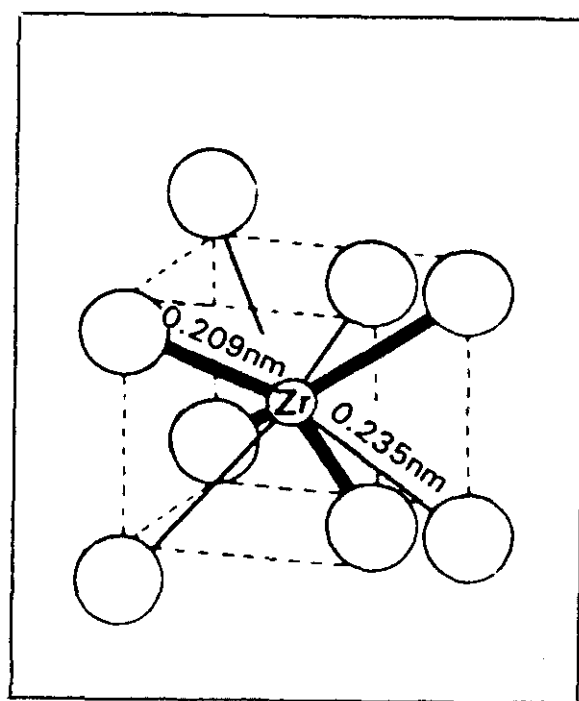


Fig.4.2.32.-Entorno local de los átomos de circonio en circonia tetragonal 3Y-TZP.

#### 4.2.3.5.-Discusión.

Si bien la cristalografía de las estructuras ordenadas está bien establecida,<sup>65,66</sup> la distribución y entornos atómicos locales de los dopantes en la solución sólida de circonia no son conocidos. Estudios EXAFS previos sobre dopantes tetravalentes de la circonia<sup>67</sup> hacen pensar que la distribución del dopante puede no ser al azar, y que la estructura local de los mismos sea distinta a la del Zr de la matriz huesped. Estas consideraciones pueden contribuir a explicar las variaciones que se producen en la tetragonalidad de la solución sólida y la estabilidad de la misma.

En lo que se refiere a los espectros XANES de nuestras muestras se ha de mencionar, otra vez, que los pre-picos que aparecen en esta región de energías se deben a transiciones desde un estado inicial  $1s$  a niveles atómicos localizados  $3d$  vacíos. Sin embargo, tales transiciones están prohibidas de acuerdo con la regla de selección para interacciones de dipolos eléctricos. El hecho de que tales transiciones puedan observarse se debe a una posible desviación de la regla de transición que se produce por efecto del campo cristalino cuando el entorno de coordinación se aleja respecto de aquellos que poseen un centro de inversión definido. Esta es la situación en estructuras locales tetraédricas donde tal centro de inversión no existe. Siendo esto así, se deduce que la intensidad y la forma del pre-pico, en esta región de energías, pueda dar información sobre la geometría del entorno del átomo absorbente.

Los espectros XANES de referencia recogidos en la figura 4.2.22 ilustran los efectos anteriores para una serie de compuestos de Ti en donde este elemento presenta distintos entornos de coordinación. En el caso concreto de las soluciones sólidas 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP, una sustitución isomorfa de  $Zr^{4+}$  por  $Ti^{4+}$  supondría que la coordinación del  $Ti^{4+}$  sería la de un cubo regular con el titanio colocado en un centro de simetría (recordemos que la circonia tetragonal tiene una estructura muy próxima a la de fluorita). Para esta clase de coordinación de alta simetría debería obtenerse un prepico de baja absorción similar al que se encuentra en compuestos de titanio con coordinación estrictamente octaédrica. Por otro lado, no se conocen compuestos con coordinación 8 por lo que la comparación es imposible.

La similitud de la intensidad del pre-pico de las muestras 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP con los del  $Ti^{4+}$  en coordinación piramidal de base cuadrada apoya, en principio, la idea de



un entorno análogo para las mismas. Asimismo, cabe señalar que la posición del pico por encima del umbral de absorción K del Ti, es decir, aquel que aparece a una energía de 4983.6 eV es menor que el que se obtiene para entornos octaédricos de este ión.<sup>68</sup> Ello nos indica que la coordinación del Ti en las muestras objeto de estudio se separa de la que existe en los óxidos de Ti, anatasa o rutilo. En efecto, por encima del umbral de absorción K del Ti los picos se explican por un fenómeno de dispersión múltiple de las ondas fotoelectrónicas en átomos vecinos de la primera esfera de coordinación.<sup>69,70</sup> Ello significa que la posición e intensidad del primer pico del espectro XANES será sensible a los detalles de la distribución geométrica de dichos átomos.

En la tabla 4.25 se han recogido las energías de los picos que aparecen antes y después del umbral K del Ti. Como se puede ver, las energías correspondientes al primer

**TABLA 4.25**  
**ENERGÍAS DE LOS PICOS REGISTRADOS EN LOS ESPECTROS**  
**DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X DEL Ti**

MUESTRAS	C.P* Ti <sup>4+</sup>	Pre-picos			Post-picos		
		1	2	3	1	2	3
Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	4	-	4967.8	-	4974.0	4979.5	4983.8
Ba-Fresnoita	5	4967.5					
Rutilo	6	4967.0	4969.7	4972.7	4978.6	4984.2	4993.4
10Ti-YTZP	5	4967.5	-	4973.6	-	4983.0	-
Present.trabajo		4967.2	-	4973.5		4983.6	4994.0
5Ti-YTZP	5	4967.9	-	4973.5	-	4983.8	-
Present.trabajo		4967.5	4967.5	4974.0	-	4984.2	4995.8

(\*) C.P, coordinación propuesta

pico, después del umbral de absorción, son diferentes para ambas muestras, aunque esta diferencia es muy pequeña, 4983.6 eV para la composición 10Ti-YTZP frente a 4984.2 eV para la correspondiente a 5Ti-YTZP. Sin embargo, la intensidad relativa del pre-pico para la muestra 10Ti-YTZP es del orden de casi un 20 % mayor, es decir, que cuanto mayor es la intensidad del pre-pico más baja es la energía a la que aparece el post-pico, lo cual está relacionado con una desviación creciente de una simetría centrosimétrica.<sup>68</sup> Ello debe ser consecuencia de una distorsión creciente de la red conforme aumenta la concentración de Ti en las muestras.

De los resultados obtenidos en el análisis de los espectros EXAFS, merece especial atención el haber encontrado una distancia a 1.73 Å en la composición 5Ti-YTZP que sólo es comparable a aquella que corresponde a  $\text{Ti}^{4+}$  tetraédricamente coordinado, como en el caso del compuesto  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , 1.74 Å o en  $\text{Ti}(\text{O Am}^1)_4$ , 1.81 Å.<sup>71</sup> Sin embargo, la coordinación global encontrada era próxima a 6. Ello podría llevarnos a pensar que, de un modo similar a como ocurre en vidrios de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , para pequeñas concentraciones de  $\text{TiO}_2$ , el catión  $\text{Ti}^{4+}$  está octaédricamente coordinado en la red del vidrio y conforme aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$ , dicho catión  $\text{Ti}^{4+}$  está predominantemente coordinado a cinco oxígenos, es decir, piramidalmente con base cuadrada.<sup>72</sup> Al menos una cosa parece razonable asumir y es que, a altas concentraciones de  $\text{TiO}_2$  existen dos entornos distintos para el  $\text{Ti}^{4+}$  uno a distancias de aproximadamente 1.88 Å y otro a distancias de 2.05 Å. Estos pueden corresponder con lugares coordinados con 5 oxígenos y con lugares octaédricamente coordinados<sup>73</sup> respectivamente. Puesto que la coordinación global es justamente 5, habrá que pensar que en la solución sólida esta es la coordinación del  $\text{Ti}^{4+}$  en su entorno más próximo. Si por el contrario, se asume que ambas distancias pudieran corresponder a un mismo entorno, entonces habríamos de admitir que este estaría extremadamente distorsionado.

Si bien no se dispone de datos referentes al espectro EXAFS del umbral de absorción K del Zr para estas soluciones sólidas, sí se conoce el mismo para la solución sólida de circonia tetragonal en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ , cuyo catión  $\text{Ge}^{4+}$  tiene un radio iónico de 0.68 Å en coordinación 6 y de 0.80 Å en coordinación 8, bastante similar al del  $\text{Ti}^{4+}$  en coordinación 6 y 8 que son de 0.68 y 0.880 Å respectivamente.

En la figura 4.2.33 se ha hecho una comparación de la transformada de Fourier para

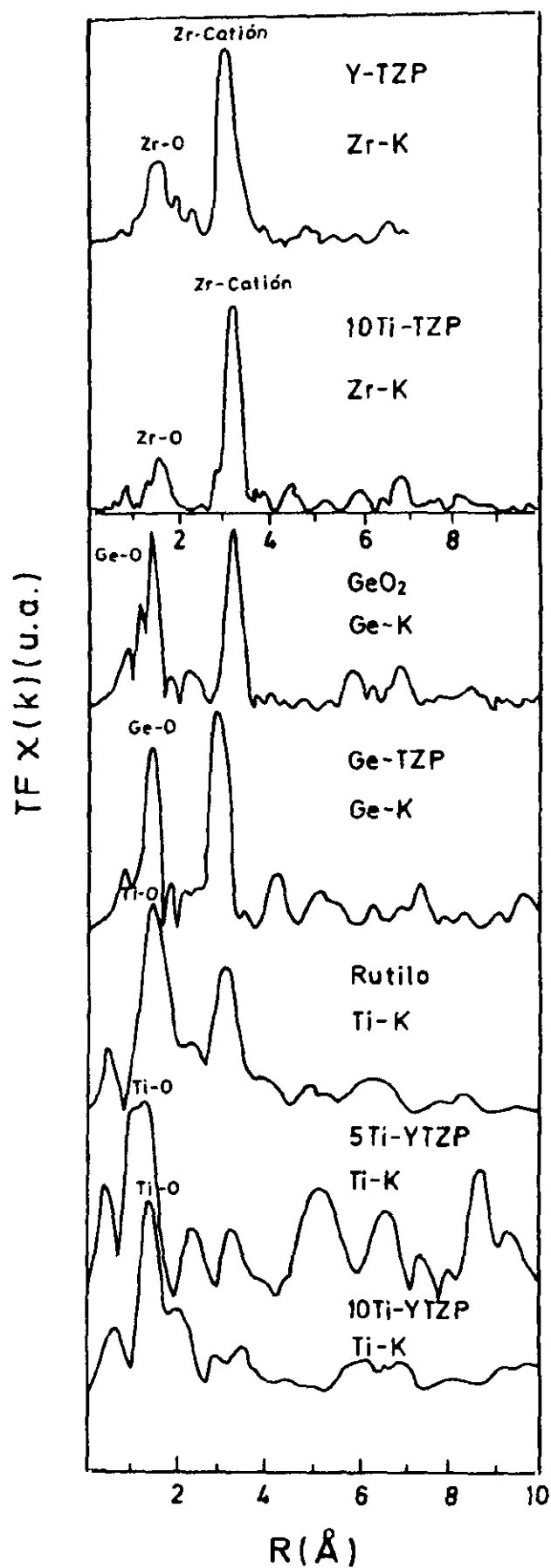


Fig.4.2.33.-  
Análisis comparativo de la  
Transformada de Fourier  
para los umbrales K del Zr,  
K del Ge y K del Ti en  
diferentes composiciones

el umbral de absorción K del Zr en Y-TZP y 10Ti-TZP; K del Ge en GeO<sub>2</sub> hexagonal y 10 Ge-TZP y K del Ti en rutilo, 5Ti-YTZP y 10 Ti-YTZP. Al igual que ocurre en las soluciones sólidas de Ge-TZP, el pico que corresponde a distancias Ti-O en las muestras 5Ti-YTZP y 10 Ti-YTZP es mucho más intenso que el que corresponde a la distancia Zr-O. El segundo pico entre 2 y 3 Å, podría corresponder a las distancias Ti,<sup>4+</sup> como catión central, con los cationes vecinos más próximos, es decir, Ti-Ti y/o Ti-Zr. Nuestros análisis, teniendo en cuenta las amplitudes y funciones de fase de un par Ti-Ti, dió como resultado una distancia de 2.81 Å que es más baja que la que corresponde a la de Zr-catión o Zr-Zr que es de 3.61 a 3.62 Å y más baja que la que corresponde a Ti-Ti en el rutilo (2.93 Å). Esto supondría que los iones Ti,<sup>4+</sup> en una disolución sólida perfecta, no estarían sustituyendo estadísticamente a los Zr<sup>4+</sup> en la red de cationes de circonia tetragonal, y que la coordinación del Ti<sup>4+</sup> en la red de Y-TZP estaría fuertemente distorsionada.<sup>74,75</sup>

La apreciación anterior habrá que tomarla con mucho cuidado, ya que los valores tan pequeños encontrados para el parámetro Debye-Waller, ver tabla 4.21, podrían estar indicando una pequeña distorsión. Por otra parte, la existencia de las distancias muy cortas Ti-Ti y el pequeño radio iónico del Ti<sup>4+</sup> sugiere, además, una cierta tendencia al agrupamiento de los iones Ti.

Los datos recogidos en la tabla 4.24 para circonias tetragonales (3Y-TZP) indican que los valores calculados para las distancias de enlace Zr-O<sub>I</sub> y ZrO<sub>II</sub>, 2.093 y 2.355 Å respectivamente, coinciden prácticamente con los medidos por Michel y col<sup>64</sup>, 2.080 y 2.380 Å, lo cual confirma la fiabilidad de nuestros cálculos haciendo uso de relaciones simples con los parámetros a y c de la celdilla unidad de la circonia tetragonal. Por otro lado, dado que el radio iónico del Ti<sup>4+</sup> (0.68 Å en coordinación 6) es más pequeño que el Zr<sup>4+</sup> (0.79 Å en coordinación 8), es de esperar que el promedio de las distancias de enlace circonio-oxígeno se acorten conforme aumenta la concentración de TiO<sub>2</sub> en la solución sólida de circonia. Efectivamente, estos valores para Zr-O<sub>I</sub> y Zr-O<sub>II</sub> se hacen ahora de 2.079 y 2.371 Å para 5Ti-YTZP y 2.065 y 2.380 Å para 10Ti-YTZP. Esto indica que el enlace Zr-O<sub>I</sub> se acorta y el enlace ZrO<sub>II</sub> se alarga, sin embargo, el promedio de la distancia Zr-O pasa a ser de 2.230 Å en Y-TZP a 2.225 y 2.222 Å en 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP, es decir, se acortan 0.005 y 0.008 Å respectivamente. Puesto que iones como Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup> y Ge<sup>4+</sup>, con radios iónicos más pequeños que el ión Zr<sup>4+</sup>, prefieren la coordinación tetraédrica cuando entran

en solución sólida con circonia tetragonal, se puede esperar que el  $\text{Ti}^{4+}$  también acepte una coordinación distinta de 6, que es la que tiene en  $\text{TiO}_2$ , cuando entra en la red de circonia tetragonal. Ello indicaría una fuerza de enlace mucho mayor en tal coordinación y, deben observarse frecuencias Raman más altas para la vibración de tensión de los enlaces  $\text{Zr-O}_I$  y  $\text{Zr-O}_{II}$  tal y como se aprecia deben ser observados.

De acuerdo con las consideraciones antes descritas, y tomando los resultados obtenidos en el presente trabajo con la debida cautela por no disponer apenas en la literatura de referencias sobre las soluciones sólidas objeto de este estudio, se pueden avanzar las hipótesis siguientes:

a) Los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en la solución sólida de circonia tetragonal del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , según los datos de los espectros XANES, no están octaédricamente coordinados con los iones oxígeno. La variación de la intensidad del pre-pico y la disminución de la energía del post-pico conforme aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la solución sólida, así lo confirman. Ello significa una pérdida de centrosimetría en la estructura de la circonia tetragonal y, por tanto, un desplazamiento de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  del centro del poliedro de coordinación que le correspondería ocupar, si se produjera una sustitución isomórfica de los iones  $\text{Zr}^{4+}$  por los de  $\text{Ti}^{4+}$ , según un proceso estadístico.

b) Las distancias Ti-O medidas para distintas concentraciones de  $\text{TiO}_2$  indican que, para bajas concentraciones (5Ti-YTZP), los iones  $\text{Ti}^{4+}$  están coordinados a 6 oxígenos predominantemente en un entorno bastante distorsionado y podría ser que hubiera dos entornos de coordinación. A más altas concentraciones, (10Ti-YTZP), la coordinación tiende a 5 oxígenos, con distribución piramidal de base cuadrada. El aumento de la intensidad del pre-pico confirma esta evolución del entorno local del ión  $\text{Ti}^{4+}$  hacia grados más bajos de simetría dentro de la red de circonia.

c) La distancia Ti-Ti calculada para la muestra 10Ti-TZP (2.81Å) significa que los iones  $\text{Ti}^{4+}$  al separarse del centro de simetría, se acercan más entre si con la posibilidad de formación de agrupamientos (*clusters*). Este fenómeno de *clustering* se manifiesta en un aumento de la intensidad del pico que aparece por encima del umbral de absorción K del Ti y conduciría a un aumento de la covalencia de los enlaces Ti-O y, si esto es así, la fuerza del enlace Ti-O sería más fuerte que la del Zr-O<sub>i</sub> en la red de circonia tetragonal, con lo que la unión dentro de las capas  $\text{ZrO}_4$  sería mayor y debilitaría, al mismo tiempo, la unión entre capas  $\text{ZrO}_2$  como se dijo ya en el apartado 4.1.3 de esta memoria sobre la solución sólida de circonia tetragonal en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ .

En el caso del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , al existir una cierta concentración de vacantes creadas por la presencia del  $\text{Y}^{3+}$  los iones  $\text{Ti}^{4+}$  están situados en posiciones preferentes del espaciado de circonia tetragonal donde se provoca, no sólo la repulsión entre ellos, sino que también se produce entre estos y las vacantes de oxígeno. Esta repulsión es la que determina un crecimiento del eje c del espaciado mientras el eje a disminuye, dando como resultado un aumento de la tetragonalidad, c/a, al añadir  $\text{TiO}_2$ .

d) Los modos activos Raman en las soluciones sólidas de circonia tetragonal están afectados por el entorno local de oxígenos alrededor de los cationes dopantes  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . La adición de  $\text{TiO}_2$  a circonia tetragonal estabilizada Y-TZP, varía selectivamente las bandas Raman de 259 y 642  $\text{cm}^{-1}$  hacia frecuencias más altas. Esto podría estar relacionado con la ocupación por los iones  $\text{Ti}^{4+}$  de sitios distintos a los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Y}^{3+}$  que están localizados en lugares dodecaédricos y coordinados a 8 oxígenos, probablemente en lugares muy distorsionados de la red de circonia y con una coordinación menor de 6. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman así lo avalan.

#### 4.2.4.-COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

##### 4.2.4.1.-Composiciones Y-TZP

La primera descripción de los materiales Y-TZP con atractivo desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas fué realizado por Gupta y col.<sup>76,77</sup> Desde entonces numerosos investigadores se han dedicado al estudio de estos materiales. Las propiedades mecánicas de dichos materiales estudiadas por varios autores,<sup>78,79</sup> obtenían valores de resistencia mecánica a flexión máximos para la composición Y-TZP (3 moles % de  $Y_2O_3$ ). Para una muestra sinterizada a  $1400^{\circ}C$  el  $\sigma_f$  era de 1000 MPa. Sin embargo, en determinadas condiciones ambientales de envejecimiento ( $230^{\circ}C$  en aire) su resistencia mecánica caía dramáticamente a partir de unas 200h, debido al porcentaje de fase tetragonal que se había transformado a monoclinica. Sólomente aquellas muestras cuyo tamaño de grano era inferior a  $0.4 \mu m$  mostraban un mínimo de degradación.

El efecto del agua es mucho más severo. Algunos autores<sup>80</sup> encontraron que la velocidad de transformación tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica es proporcional a la concentración de t-ZrO<sub>2</sub> en la superficie. Recientes contribuciones a la estabilidad de los materiales Y-TZP han sido reportadas por varios autores. Shimada y col.<sup>78</sup> han propuesto que las tensiones internas, resultantes de la anisotropía de expansión térmica (TEA) de los granos de tetragonal, pueden jugar un papel importante. Dichos autores encontraron que la magnitud de tensiones de TEA se incrementaba con el contenido de itria. Otros autores<sup>82</sup> han observado la variación de contenido de itria de un grano a otro en los polvos originales y en los granos sinterizados. Las conclusiones básicas del significado de las tensiones de TEA están soportadas por Masaki<sup>83</sup>, el cual refiere la importancia que tiene la compactación, tamaño de grano y densidad final de los materiales Y-TZP. Se han hecho varios intentos para aumentar la estabilidad de estos materiales como son: limitar el tamaño de grano inicial y las fases de silicatos, o añadiendo otros componentes ( $Al_2O_3$ ). En esta memoria se ha partido de una composición patrón Y-TZP (3 moles % de  $Y_2O_3$ ), se ha caracterizado mecánicamente y, posteriormente, se ha dopado con  $TiO_2$  hasta un máximo de 20 moles %. En la tabla 4.26 se presentan los parámetros mecánicos de las muestras YTZP sin dopar. A excepción de las muestras sinterizadas a 50 horas, en donde los valores de  $K_{IC}$  son relativamente más altos,

**TABLA 4.26**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS Y-TZP(3moles%  $Y_2O_3$ )**

Tiempo de Sinterización	T°. Sint. (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	T G (μm)	Hv (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )	E (GPa)
1h	1430	6.09	0.60	14.00	4.51	160
	1450	6.08	0.69	14.00	4.47	164
	1500	6.03	0.70	13.58	4.00	161
	1600	6.09	0.78	13.50	4.00	161
2h	1430	6.05	0.72	13.60	4.58	171
	1450	6.09	0.70	13.70	4.48	170
	1500	6.10	0.72	13.60	5.00	190
	1600	6.08	0.91	13.20	4.57	160
4h	1430	6.10	0.55	13.98	4.34	149
	1450	6.01	0.63	13.80	4.16	140
	1500	6.06	0.76	13.30	5.18	144
	1600	6.10	0.90	13.50	4.80	178
6h	1430	6.09	0.62	13.50	4.29	143
	1450	6.01	0.62	13.86	4.70	190
	1500	6.01	0.72	13.23	4.63	151
	1600	6.01	1.09	13.08	4.69	135
10h	1430	6.09	0.67	13.25	4.62	149
	1450	6.0.9	-	13.29	4.39	134
	1500	6.03	0.86	12.00	4.54	144
	1600	6.00	1.51	12.70	5.24	136
50h	1430	6.10	1.07	12.90	6.07	146
	1450	6.08	1.07	12.90	7.00	155
	1500	6.00	1.42	12.75	7.10	145
	1600	6.04	2.74	12.36	8.45	185



en el resto de las muestras apenas varían. Este aspecto está en relativa consonancia con el trabajo desarrollado por Tsukuma<sup>84</sup> y col. que estudiaron composiciones de Y-TZP con 2, 3 y 4 moles % de  $Y_2O_3$  a temperaturas de 1400, 1500 y 1600 °C, no observándose variaciones importantes en su tenacidad. Sin embargo, Gupta y col.<sup>76,77</sup> comprobaron que en este tipo de materiales la resistencia a la fractura disminuía con la temperatura de sinterización, debido a la formación de una capa transformada en la superficie. En la figura 4.2.34 se han representado los valores de tenacidad y tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización para un tiempo de 50 horas. Se observa que la tenacidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo de 8.45 MPa que, según la tabla 4.26, corresponde a un tamaño de grano de 2.74  $\mu m$ , que es superior a los otros valores obtenidos. Esto se puede justificar de acuerdo con Swain (Ref.84, cap.2) que trabajó con materiales 2Y-TZP, por un engrosamiento de la estructura. Dichos tratamientos afectan a la estructura del material, influyendo en la unión de la fase y, por tanto, en sus propiedades mecánicas.

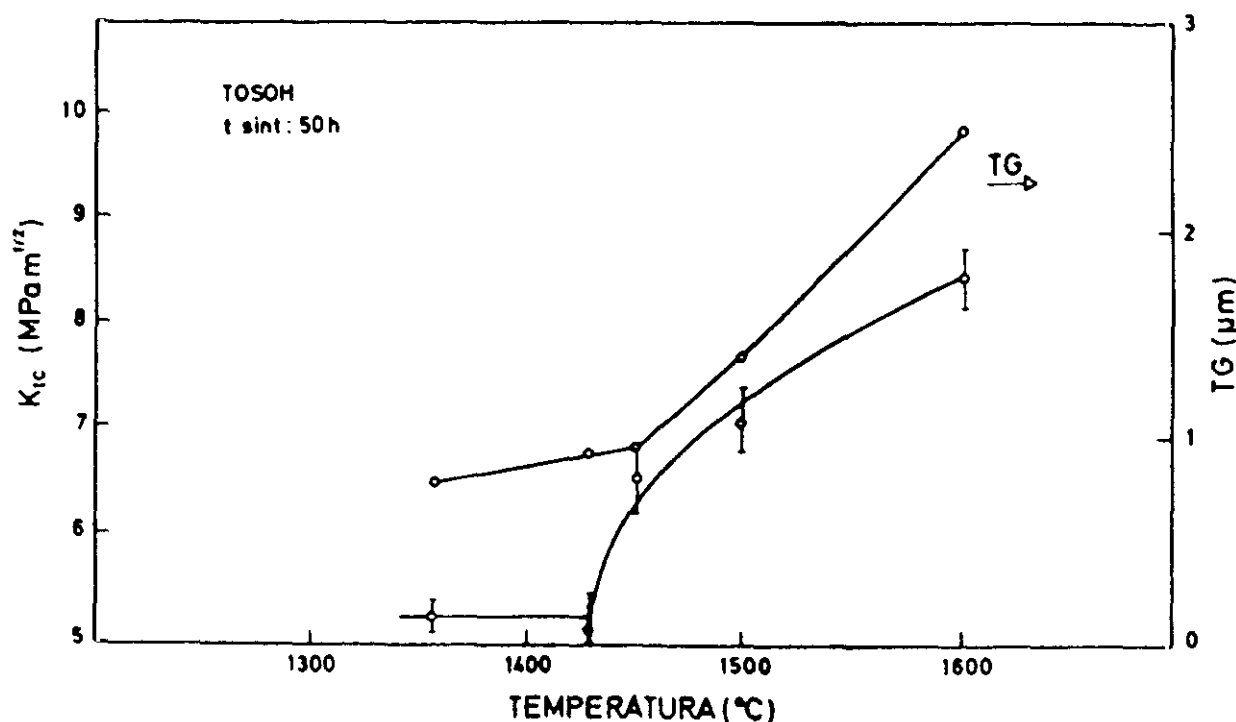


Fig.4.2.34.-Variación de  $K_{Ic}$ , con la temperatura de sinterización.

En cuanto a los valores de dureza  $H_v$ , Ingel y Kato<sup>85,86</sup> estudiaron las propiedades mecánicas de materiales YSZ (8 moles % de  $Y_2O_3$ ), junto con la composición de 3 moles % y obtenían valores de dureza de 12 y 8 GPa respectivamente, algo por debajo de los obtenidos en nuestras composiciones.

#### 4.2.4.2-Composiciones xTi-YTZP

Una vez caracterizadas, de una forma exhaustiva, las muestras de referencia Y-TZP (3 moles %  $Y_2O_3$ ), se procedió a hacer lo mismo con las composiciones dopadas con  $TiO_2$  correspondientes a la serie xTi-YTZP ( $x = 1,5,10,15$  y 20 % de  $TiO_2$ ), obtenidas mediante la mezcla de óxidos. En este sistema ternario,  $TiO_2$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  tampoco existen apenas referencias en la literatura científica. Habercó y col<sup>87</sup>. estudian seis composiciones en este sistema y sólo una de ellas (3 moles %  $Y_2O_3$  y 13 moles %  $TiO_2$ ) presentaba la fase tetragonal, el resto de las composiciones eran bifásicas T + M.

En la tabla 4.18 se expusieron las composiciones estudiadas pertenecientes a esta sistema, así como las fases presentes, para unas determinadas condiciones de sinterización. La tabla 4.27 recoge los valores de tetragonalidad y parámetros mecánicos de las muestras.

**TABLA 4.27**

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS MUESTRAS xTi-YTZP (1550°C-2h)**

MUESTRA	Densidad g.cm <sup>-3</sup>	Tetrag. c/a	$H_v$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	E (GPa)
Y-TZP	6.10	1.0134	13.6	5.0	199
1Ti-YTZP	6.04	1.0136	15.02	5.9	193
5Ti-YTZP	5.92	1.0181	14.27	7.3	161
10Ti-YTZP	5.76	1.0221	11.45	6.6	157
15Ti-YTZP	5.67	1.0266	11.62	6.8	173
20Ti-YTZP	5.62	1.0283	11.20	5.3	168

Se comprueba primero que, la tetragonalidad aumenta con el contenido de  $\text{TiO}_2$ . Tanto la densidad como la dureza disminuye con el contenido de óxido de titanio y la tenacidad aumenta ligeramente en todas las composiciones, en relación con las muestra que no contienen  $\text{TiO}_2$ . La muestra 5Ti-YTZP es la que alcanza un valor más elevado.

La muestra 5Ti-YTZP se sometió isotérmicamente ( $1550^\circ\text{C}$ ) a distintos tiempos de sinterización, obteniéndose valores de tenacidad, para 45 horas, superiores a  $9 \text{ MPa m}^{1/2}$ , tal y como se observa en la figura 4.2.35. Junto a dicho parámetro mecánico, también se ha representado el tamaño de grano, observándose que sigue una tendencia muy semejante con la tenacidad. En la figura 4.2.36 se muestran las microestructuras que confirman lo anterior. Todas las muestras retenían la fase tetragonal para los distintos tiempos de sinterización.

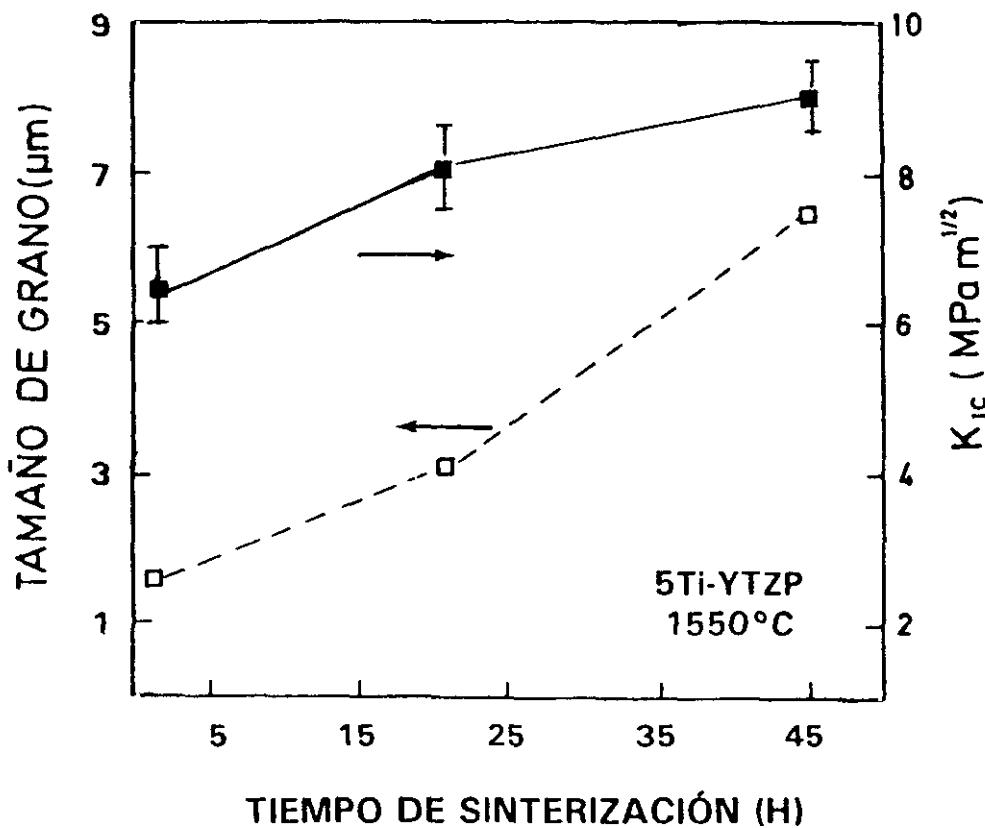


Fig. 4.2.35.-Variación de  $K_{IC}$  y tamaño de grano con el tiempo de sinterización

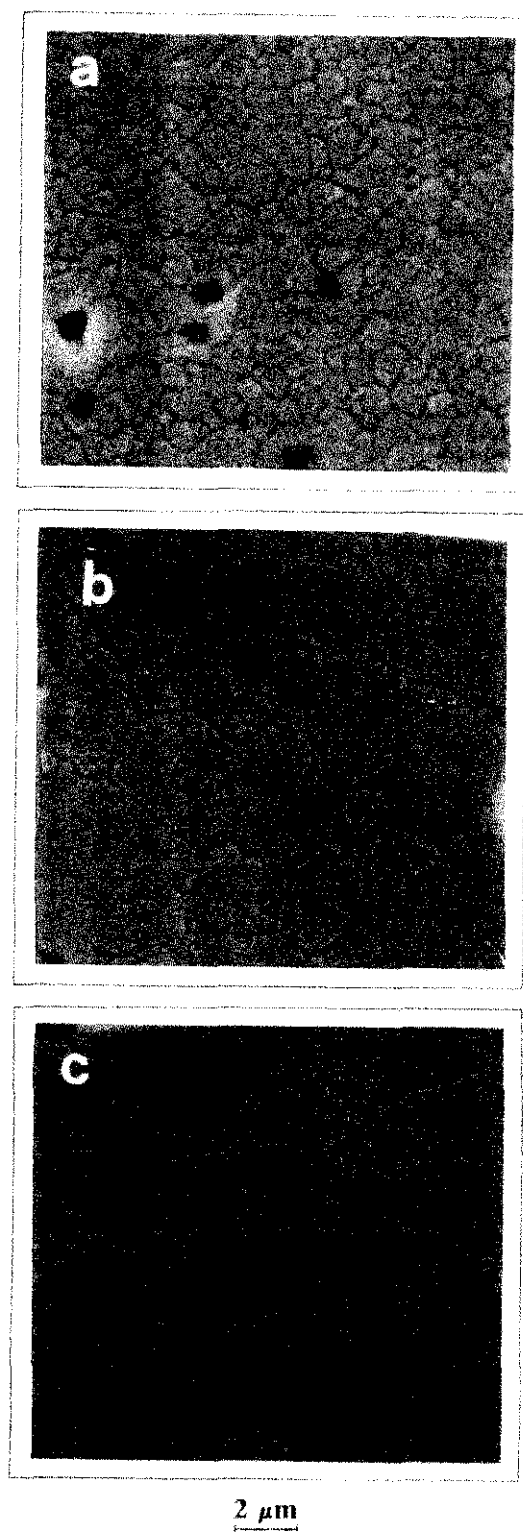


Fig.4.2.36.-Microestructuras de la muestra 5Ti-YTZP: a) 2h; b) 20h y c) 45h.

En la figura 4.2.37 se representan las microestructuras de superficie, a bajos aumentos, en donde se puede apreciar la porosidad que presentan las muestras. Se observa que, aunque la densidad de poros no aumenta espectacularmente con el contenido de  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, el tamaño de los mismos sí es apreciable. Dicha porosidad actúa como centros

de disipación de energía reteniendo el crecimiento de la grieta y, por tanto, aumentando su tenacidad o resistencia al crecimiento subcrítico de grieta en estos materiales.

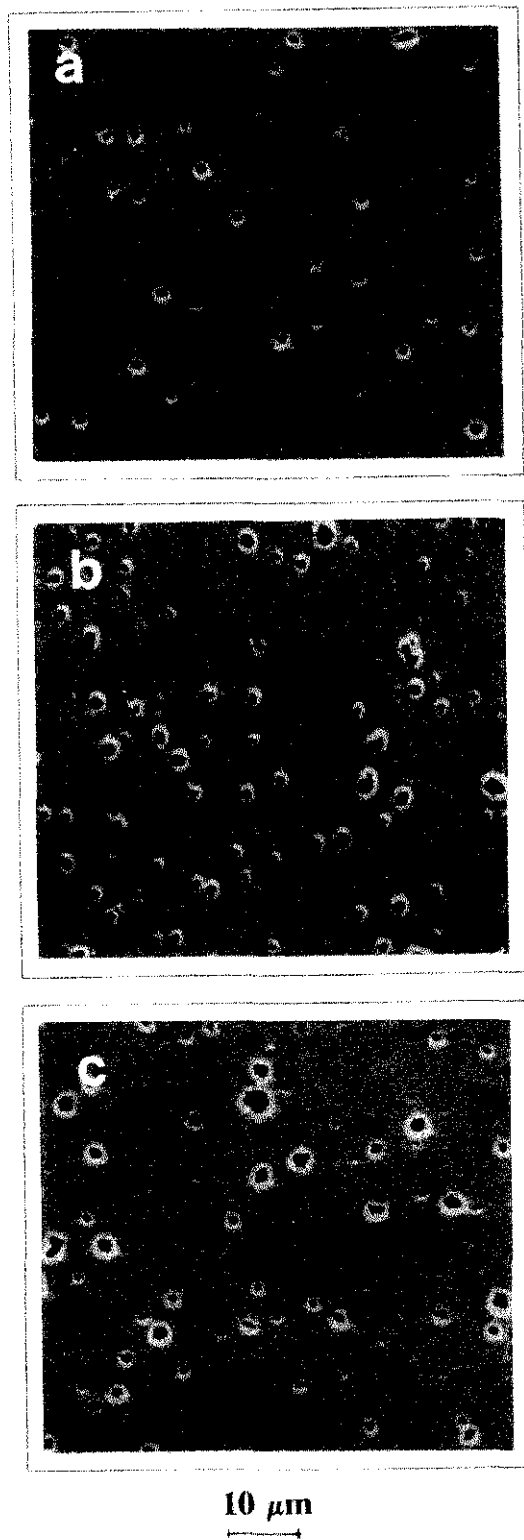


Fig.4.2.37.-Porosidad superficial de la muestra 5Ti-YTZP sinterizada a 1500°C:a) 2h; b) 20h y c) 45h.

Con objeto de conocer la estabilidad de la fase tetragonal en las muestras YTZP dopadas con  $\text{TiO}_2$  en función del tiempo de envejecimiento en aire, las muestras se sometieron a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  durante más de 1000 horas en una mufla eléctrica, determinándose posteriormente el porcentaje de fase tetragonal transformada a monoclinica así como su tetragonalidad (c/a). Los resultados vienen expresados en la figura 4.2.38. Se observa que, a partir de 10 moles % de  $\text{TiO}_2$ , se mantiene la fase tetragonal, sin embargo a bajos contenidos de óxido de titanio el % de fase monoclinica transformada es del orden del 70%. La tetragonalidad aumenta con el contenido de  $\text{TiO}_2$  y, teniendo en cuenta los valores obtenidos antes del tratamiento térmico de envejecimiento (fig. 4.2.4), se comprueba que apenas varían de unos a otros, lo que nos confirma que la fase es estable para altos contenidos de  $\text{TiO}_2$  y sin apenas variar su tetragonalidad.

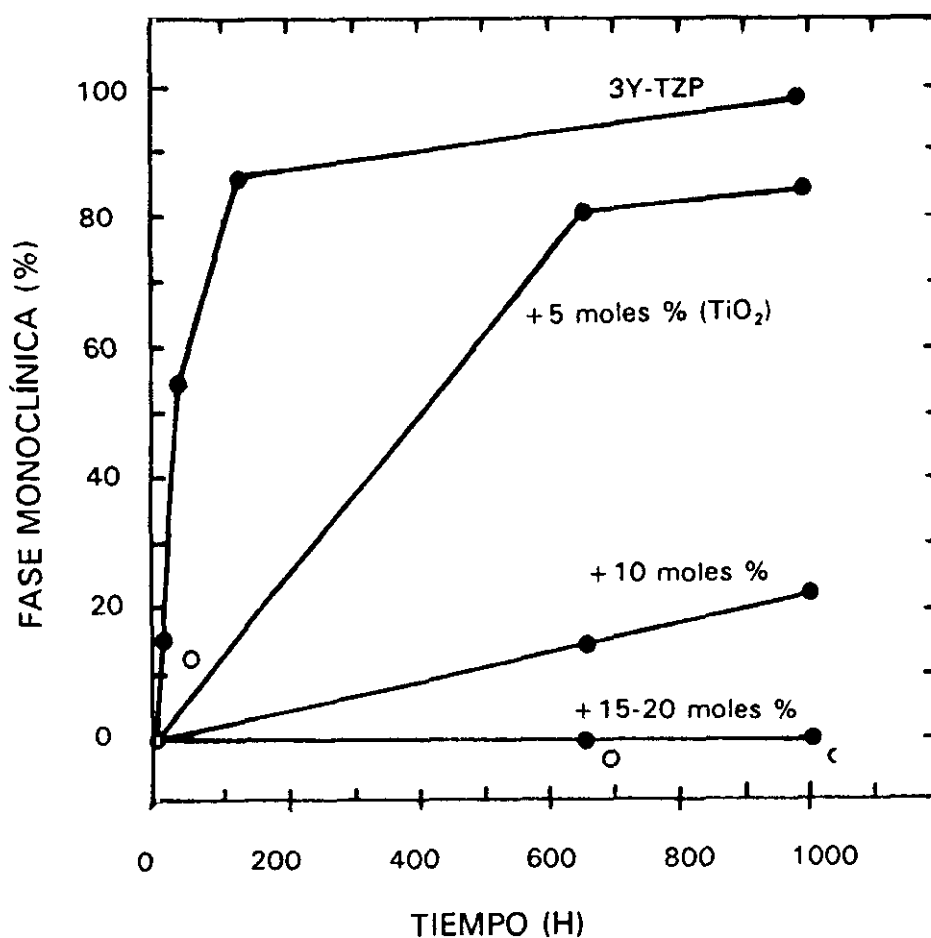


Fig.4.2.38.-Variación del % de fase monoclinica con el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Las composiciones 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP se obtuvieron también por la vía de coprecipitación, obteniéndose valores de densidad relativa respecto a la teórica del orden del 97%. Las características físicas de las muestras sinterizadas a 1400°C para distintos tiempos vienen expresadas en la tabla 4.28.

**TABLA 4.28**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS**  
**DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A 1400°C Y DISTINTOS TIEMPOS.**

MUESTRA	Tiempo Sint.(h)	Densidad (gcm <sup>-3</sup> )	H <sub>v</sub> (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> )	E (GPa)
5Ti-YTZP	5	6.01	12.0	5.00	166
10Ti-YTZP		5.85	10.7	5.30	146
5Ti-YTZP	10	5.91	11.9	6.07	160
10Ti-YTZP		5.78	10.6	6.11	155
5Ti-YTZP	30	5.94	11.3	8.50	154
10Ti-YTZP		5.70	9.6	7.43	153

De los resultados anteriores se comprueba que, en general, los valores de tenacidad aumentan con el tiempo de sinterización. Y en la muestra 5Ti-YTZP se obtienen los valores más altos de K<sub>IC</sub>, coincidiendo con los correspondientes valores de densidad aparente también más elevados. El módulo de Young prácticamente apenas varía de unas muestras a otras. Igual sucede con la microdureza cuyos valores estan entre ~ 10 y 12 GPa.

Dentro de este sistema ternario también se han caracterizado mecánicamente las muestras correspondientes a las composiciones  $(\text{Zr15Ti}) + x\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $x=1, 1.5$  moles %). De acuerdo con la figura 4.2.1 ambos % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estabilizan la fase tetragonal, sin embargo sus parámetros mecánicos apenas son significativos.

En la tabla 4.29 se presentan los valores de tenacidad  $K_{IC}$ , microdureza  $H_v$  y módulo de Young  $E$  para distintas temperaturas de sinterización durante un tiempo 2 horas. Desde el punto de vista de su comportamiento mecánico, los resultados obtenidos apenas son significativos y se puede afirmar que no ha existido ningún tipo de reforzamiento por transformación inducida por tensión.

**TABLA 4.29**  
**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS**  
**COMPOSICIONES DEL SISTEMA  $(\text{Zr15Ti}) + x\text{Y}_2\text{O}_3$**

MUESTRA	Temperatura Sinterización	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	$H_v$ (GPa)	$E$ (GPa)
$(\text{Zr15Ti}) + 1\text{Y}_2\text{O}_3$	1300°C	4.35	9.38	139
	1350°C	4.40	9.92	118
	1400°C	4.47	9.85	115
	1500°C	4.61	8.90	110
$(\text{Zr15Ti}) + 1.5 \text{Y}_2\text{O}_3$	1400°C	3.60	8.85	113
	1500°C	3.84	9.00	110
	1600°C	4.10	8.30	119



#### 4.2.4.3.-Discusión

Como base para explicar el comportamiento de soluciones sólidas, como las de la presente memoria, Merz y col.<sup>88</sup> establecieron las de dióxido de titanio (rutilo) que, cuando un soluto reduce la diferencia entre los parámetros de red  $a$  y  $c$  del  $\text{TiO}_2$ , tiende a disminuir su coeficiente de expansión térmica ( $\Delta\alpha$ ). De hecho, la importancia de  $\Delta\alpha$  sobre la transformabilidad de circonia tetragonal a circonia monoclinica en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  disminuye mientras aumenta el contenido en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , es decir, conforme el parámetro  $a$  se va aproximando al  $c$  hasta hacerse iguales cuando la simetría es cúbica,<sup>89,91</sup> al mismo tiempo que la temperatura  $M_s$  disminuye y aumenta su estabilidad. En este sentido, la tenacidad de los materiales así preparados, es cada vez menor<sup>92</sup>. Por tanto, en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  se ha interpretado que una mayor estabilidad de la circonia tetragonal  $t\text{-ZrO}_2$  coincide con una disminución de las tensiones internas asociada a una disminución de  $\Delta\alpha$  conforme aumenta el contenido de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , en la solución sólida. En el caso de la solución sólida 12 Ce-TZP, por el contrario, la elevada tenacidad encontrada está asociada con la alta concentración de tensiones internas como consecuencia de la anisotropía del coeficiente de expansión térmico.<sup>93</sup>

Contrariamente al papel de los estabilizadores como el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la adición de  $\text{TiO}_2$  mejora la transformabilidad debido a un aumento de la tetragonalidad  $c/a$  (figura 4.2.4), que determina el grado de distorsión de la estructura tetragonal.

Dentro de los límites de error experimental, la adición de  $\text{TiO}_2$  a la composición Y-TZP aumenta la tenacidad  $K_{IC}$  de la circonia tetragonal conforme lo hace el contenido de óxido dopante, ver tabla 4.27.

Puesto que la adición de  $\text{TiO}_2$  aumenta la tetragonalidad de la solución sólida de circonia tetragonal, ello puede significar que el óxido de titanio está actuando sobre los dos tipos de tetraedros  $\text{ZrO}_I$  y  $\text{ZrO}_{II}$  que tienen diferentes longitudes y fuerzas de enlace aceptando así el  $\text{Ti}^{4+}$  por su pequeño tamaño, una coordinación menor de 6. De esta manera el  $\text{Ti}^{4+}$  coordinado previsiblemente a cinco oxígenos, tendrá una fuerza de enlace mayor y, por ello, las bandas Raman se desplazan hacia frecuencias más altas, ver figura 4.2.28, de una manera similar a como ocurre en  $\text{ZrGeO}_4$  con estructura de scheelita.<sup>94</sup> Puesto que el mayor empaquetamiento en la dirección del eje  $c$  en la estructura de  $\text{ZrGeO}_4$  es el

responsable del más alto coeficiente de expansión en esa dirección, entonces la adición de  $\text{TiO}_2$  también debería aumentar el coeficiente de expansión en la dirección  $c$  de la solución sólida de Y-TZP y que, a falta de los datos a alta temperatura, ello viene dado por la diferencia que encontramos a temperatura ambiente entre  $a$  y  $c$ , ver figura 4.2.3.

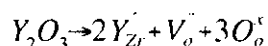
De acuerdo con los datos de la tabla 4.27, la tetragonalidad de la solución sólida aumenta conforme lo hace la tenacidad y, por tanto, parece lógico pensar que la distorsión de la red tetragonal con la adición de  $\text{TiO}_2$  pueda tener un efecto importante ya que, por un lado, tal distorsión produce tensiones internas y, por otro lado, una fuerte anisotropía en la fuerza de enlace Zr-O en la circonia tetragonal. Ambos factores conducen a una mayor transformabilidad de esta y, de ahí a una mejora de la tenacidad.<sup>95</sup> Dado que largos tratamientos isotérmicos a alta temperatura, permiten obtener materiales tenaces con valores de  $K_{IC}$  muy superiores ( $\sim 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) al de circonia tetragonal comercial, aún teniendo un tamaño de grano tan grande como  $6\text{ }\mu\text{m}$ , se ha de convenir que el factor tamaño crítico de grano para la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica* se ha modificado enormemente con la adición de  $\text{TiO}_2$  y que, siendo estable la estructura tetragonal de estos materiales, el papel que juega la concentración de tensiones en los granos de circonia es, ahora, menos importante. Por tanto, dado que los coeficientes de expansión térmica son muy semejantes para, por ejemplo, una composición Y-TZP y otra conteniendo 13,5 moles % de  $\text{TiO}_2$ ,  $8.97 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y  $8.86 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente<sup>96</sup> hemos de pensar que el factor fundamental es la estabilidad y propiedades mecánicas de estos materiales es el de su tetragonalidad, 1.016 para Y-TZP frente a 1.024 para 10Ti-YTZP.

Finalmente, se ha de poner de manifiesto que en estos materiales, al contrario de lo que sucede en Y-TZP que se degrada fuertemente cuando se le somete a tratamiento en aire o hidrotermal a baja temperatura ( $200\text{-}300^\circ\text{C}$ ), este fenómeno se ve fuertemente retardado cuando el  $\text{TiO}_2$  está presente en la solución sólida de circonia tetragonal. De una manera similar a como ocurre en el caso de Y-TZP conteniendo  $\text{CeO}_2$ <sup>97</sup>, el  $\text{TiO}_2$  que es mucho menos proclive que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (puntos activos para la degradación) a formar hidróxidos, forma una película delgada en la superficie de los granos protegiéndoles del ataque por vapor de agua, (figura 4.2.38), en la que se puede ver que cuando la concentración en  $\text{TiO}_2$  es superior a 10 moles %, la degradación después del tratamiento en aire a  $180^\circ\text{C}$  durante 1000 h es nula. Para Y-TZP, la transformación a monoclínica en iguales condiciones es casi completa<sup>98</sup>.

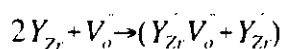
#### 4.2.5.-COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO.

Es conocido que en la circonia estabilizada en sus estructuras cúbica o tetragonal, mediante la introducción de un catión con valencia menor de cuatro, se generan vacantes de iones oxígeno para compensar la valencia del catión dopante. Estas vacantes de iones oxígeno son las que, precisamente, determinan la conductividad iónica de los materiales cerámicos basados en circonia tetragonal y/o cúbica. La labilidad de estas vacantes aniónicas para transportar la corriente eléctrica es decisiva para conocer la temperatura más baja a la que estos materiales pueden ser utilizados como electrolitos. Por tanto, la forma en la que estas se distribuyen en la red de la circonia, la interacción con otras vacantes vecinas en su entorno más próximo, así como su asociación con los cationes dopantes o con los de la matriz huesped, son factores muy importantes a conocer para dilucidar cual es el conductor iónico idóneo para ser utilizado como electrolito en pilas de combustible y/o como sensor de oxígeno. Estudios recientes han demostrado que, suponiendo que las energías más bajas de asociación catión-vacante de ión oxígeno se dan cuando el tamaño del catión dopante es similar al del ión  $Zr^{4+}$ <sup>99,100</sup>, dependiendo del tamaño y valencia del catión dopante, las vacantes de oxígeno se localizan más cerca del catión introducido o del catión de la matriz huesped.<sup>101-103</sup>

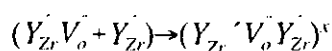
Hasta hoy es el óxido de ytrio ( $Y_2O_3$ ), el que se considera como mejor dopante estabilizador de la  $ZrO_2$  en su estructura cúbica y, como tal, es utilizado en la fabricación de estos materiales. La reacción de estabilización a alta temperatura se puede expresar haciendo uso de la anotación de Kröger y Vink<sup>104</sup> de la siguiente manera:



Esto quiere decir que, por cada dos cationes dopantes, se crea una vacante de ión oxígeno. En el enfriamiento la movilidad de los cationes se congela y solamente las vacantes de iones oxígeno ( $V_o$ ) se mueven. Por otra parte, la interacción coulombiana da lugar a la formación de asociaciones de acuerdo con la siguiente reacción:



La carga neta de estos complejos se compensa con  $Y_{Zr}'$  no asociados y se localizan en otro lugar del espaciado. Con concentraciones más altas de  $Y_2O_3$  se pueden formar aglomeraciones entre ellos de acuerdo con la siguiente expresión:



A pesar de estos fenómenos, la circonia estabilizada con  $Y_2O_3$  es el material con mejores perspectivas para su utilización, como ya se ha comentado, como electrolito en pilas de combustible, sensores de oxígeno y en electrolizadores de agua a alta temperatura. El gran problema de estos dispositivos, entre otros, es el electrodo utilizado. Este debe ser un material que, además de una buena conductividad electrónica o iónica /electrónica, debe tener una buena estabilidad térmica, es decir, que sea compatible con el electrolito y, además, tener un coeficiente de expansión similar al de aquel con el fin de conseguir una buena adherencia entre ambos. La manganita de lantano-estroncio  $(La_{1-y}Sr_y)_x MnO_{3-y}$  es un conductor mixto que, hasta ayer, se consideraba como idóneo para su uso, fundamentalmente como cátodo, en pilas de combustible. Sin embargo, se ha demostrado que este material reacciona con el electrolito formando compuestos como  $La_2Zr_2O_7$  y  $SrZrO_3$  que deterioran fuertemente las propiedades eléctricas tanto del electrodo como del electrolito,<sup>105,106</sup> por lo que se requieren otros materiales más eficaces como electrodos.

Puesto que el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) presenta conductividad electrónica y entra en solución sólida, como se ha visto previamente, tanto con Y-TZP (3moles %  $Y_2O_3$ ) como con YSZ (8 moles %  $Y_2O_3$ ), es de esperar que los materiales preparados con estos tres óxidos presenten, al menos a bajas presiones parciales de oxígeno, una conductividad mixta, es decir iónica + electrónica, a la vez que por su similitud con el electrolito YSZ o Y-TZP tengan un coeficiente de expansión térmico muy semejante, y sean compatibles en el rango de

temperatura de trabajo de estos dispositivos. La mayor parte de los trabajos que se han realizado han estado centrados en el uso de YSZ dopada con diferentes cantidades de titanía (1 a 20 moles %), y los resultados alcanzados por varios autores no son coincidentes.<sup>80-83</sup> Así por ejemplo, mientras Browal y Doremus<sup>107</sup> indicaban que la conductividad eléctrica aumentaba con el contenido de  $\text{TiO}_2$ , Traqueia y otros<sup>108,109</sup> ponían de manifiesto que dicha conductividad disminuía, hasta en un orden de magnitud, al aumentar el contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, es conocido que la solución sólida de circonia tetragonal (Y-TZP) presenta, por debajo de  $700^\circ\text{C}$ , una conductividad eléctrica más elevada que la de la solución sólida cúbica (YSZ).<sup>110</sup> Por lo tanto parece razonable pensar que la conductividad también será más alta en las soluciones sólidas de circonia tetragonal en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . En la literatura no se encuentran demasiadas referencias sobre estos materiales, sólomente Kopp y col.<sup>101</sup> han hecho un estudio sobre composiciones conteniendo 1 a 4 moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y 0 a 30 moles % de  $\text{TiO}_2$  en el sistema ternario. Sus resultados establecieron que la conductividad iónica de la circonia tetragonal ternaria disminuye con la concentración de  $\text{TiO}_2$ , mientras que la conductividad electrónica aumentaba con el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el rango de presiones parciales de oxígeno de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  Pa y temperaturas de  $250$  a  $700^\circ\text{C}$ . Mas recientemente, Rog y Borchardt<sup>113</sup> han estudiado el comportamiento electroquímico de materiales basados en circonia tetragonal de composición  $(0.98 - x)\text{ZrO}_2 - 0.02\text{Y}_2\text{O}_3 - x\text{TiO}_2$ , para  $x$  entre 0.04 y 0.60 en el rango de temperaturas de  $600$  a  $900^\circ\text{C}$  y a una presión parcial de oxígeno de 0.1 Pa. Sus resultados, algo diferentes a los de anteriores autores, ponían de manifiesto que composiciones con contenidos de  $\text{TiO}_2$  entre 0.04 y 0.13 presentaban conductividad enteramente iónica y aquellas que contenían titanato de circonio, como segunda fase, eran conductores mixtos (iónicos + electrónicos).

Por lo tanto, a la vista de las escasas referencias que hay sobre el tema en la literatura y las controversias existentes entre ellas, en la presente memoria se intenta aportar algunos datos sobre la conductividad eléctrica de la circonia tetragonal con composiciones de 1 a 20 moles % de  $\text{TiO}_2$ , de tal manera que se pueda tener una idea más clara de la utilidad de estos materiales como conductores mixtos para membranas separadoras o como matriz de ánodos SOFC. Las medidas de conductividad en corriente alterna (de 5 Hz a 13 MHz) en aire y las de corriente continua a diferentes presiones parciales de oxígeno (entre  $21 \times 10^2$  y  $10^{-21}$  Pa) podrán confirmarlo. Las medidas se realizaron utilizando un *Analizador de Impedancias*

*Hewlet Packard modelo 4192A*. El analizador estaba conectado a un computador personal mediante la correspondiente interfase, lo cual permitía una rápida y automática adquisición de datos. Los resultados eran analizados por comparación con los obtenidos para una circonia tetragonal (3moles %  $Y_2O_3$ ), Y-TZP, sin dopar con  $TiO_2$ .

#### 4.2.5.1.-Conductividad eléctrica de circonia tetragonal $xTiO_2$ -(1-x)YTZP en aire.

La figura 4.2.39 muestra un ejemplo típico del espectro de impedancias de circonia tetragonal Y-TZP dopada con 5 moles %  $TiO_2$ . Puesto que la microestructura de las muestras

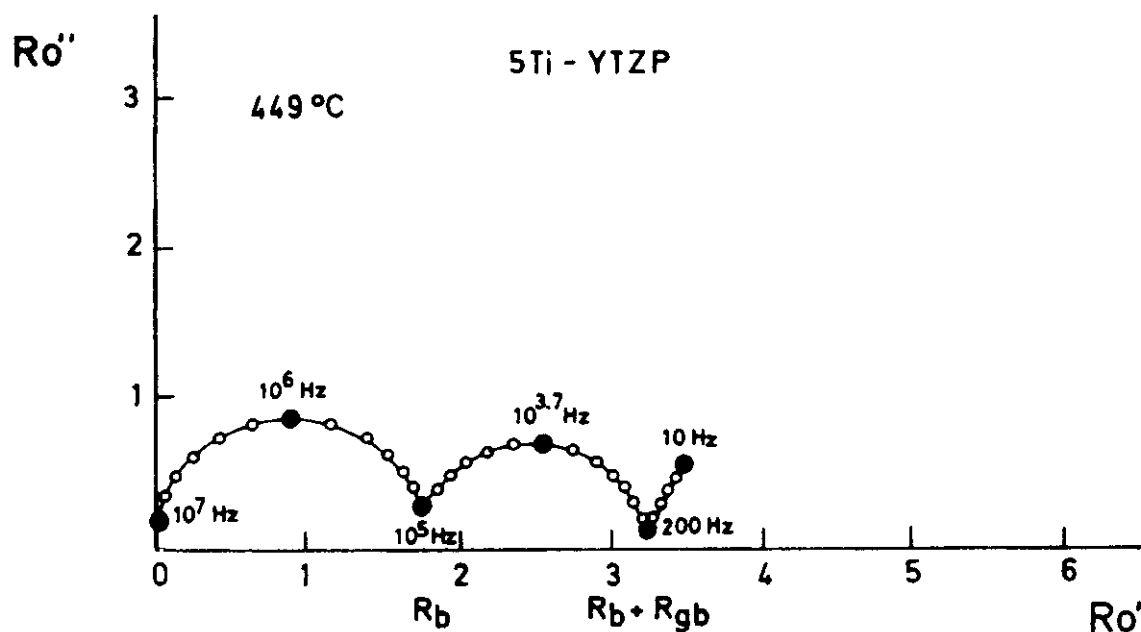


Fig.4.2.39.-Arcos de impedancia de la muestra 5Ti-YTZP

sinterizadas presenta una buena uniformidad del tamaño de grano, los resultados obtenidos se pueden interpretar de acuerdo con el modelo de capas de ladrillo (*brick-layer model*). Por tanto, los diferentes arcos en los espectros de impedancia compleja se pueden atribuir de la siguiente forma: el primer arco, a frecuencias más bajas, a procesos de polarización en el

*electrodo*; el segundo arco, a frecuencias intermedias, a un efecto del *borde de grano* y un tercer arco, a frecuencias altas, se debe a procesos de polarización en el *interior de los granos*.

Puesto que la señal ac del impedancímetro está limitada a un rango de frecuencias determinado, no siempre es posible observar los tres procesos de relajación completos. Consecuentemente, el espectro de impedancias, mostrado anteriormente, solo es observable en un rango de temperaturas bastante restringido para todas las muestras. La gran ventaja, sin embargo, de la espectroscopía de impedancias sobre las medidas realizadas en corriente continua es que se pueden obtener las *conductividades eléctricas de interior de grano, borde de grano, y total* en ausencia de efectos de polarización de electrodo. Así, las resistencias debidas a los fenómenos de relajación, en cada caso, se pueden obtener a partir de la intersección de los arcos correspondientes con el eje de abscisas. De esta manera, la conductividad de interior de grano  $\sigma_{ig}$ , la de borde de grano  $\sigma_{bg}$  y la total  $\sigma_t$ , se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{ig} = 1/[R_1/(A/L)]$$

$$\sigma_{bg} = 1/[(R_2-R_1)/(A/L)]$$

$$\sigma_t = 1/[R_2/(A/L)]$$

en donde **A** es el área del electrodo de platino sobre cualquiera de las caras de la muestra, **L** es la longitud entre electrodos de platino y  $R_1 = R_b$  y  $R_2 = R_b + R_{bg}$  son las intersecciones de los arcos con el eje de abscisas, tal y como se indica en la figura 4.2.39. Puesto que la conductividad  $\sigma_{bg}$  es macroscópica, si se desea obtener la conductividad microscópica no hay más que medir el espesor entre granos  $\delta_{bg}$  y el tamaño de los mismos  $d_g$ . Conocidos estos datos y teniendo en cuenta la conductividad de borde de grano macroscópica, calculada a través del correspondiente arco de impedancia, la conductividad microscópica se puede calcular mediante la expresión:

$$\sigma_{bg}^{(mic)} = \sigma_{bg}^{(mac)} [\delta_{bg}/d_g]$$

Las figuras 4.2.40a y 4.2.40b muestran un aspecto general de los espectros de resistividad compleja en función del contenido de  $TiO_2$ , en el intervalo de temperaturas de 250 a 600°C, comparativamente con los espectros de la circonia tetragonal Y-TZP sin dopar.

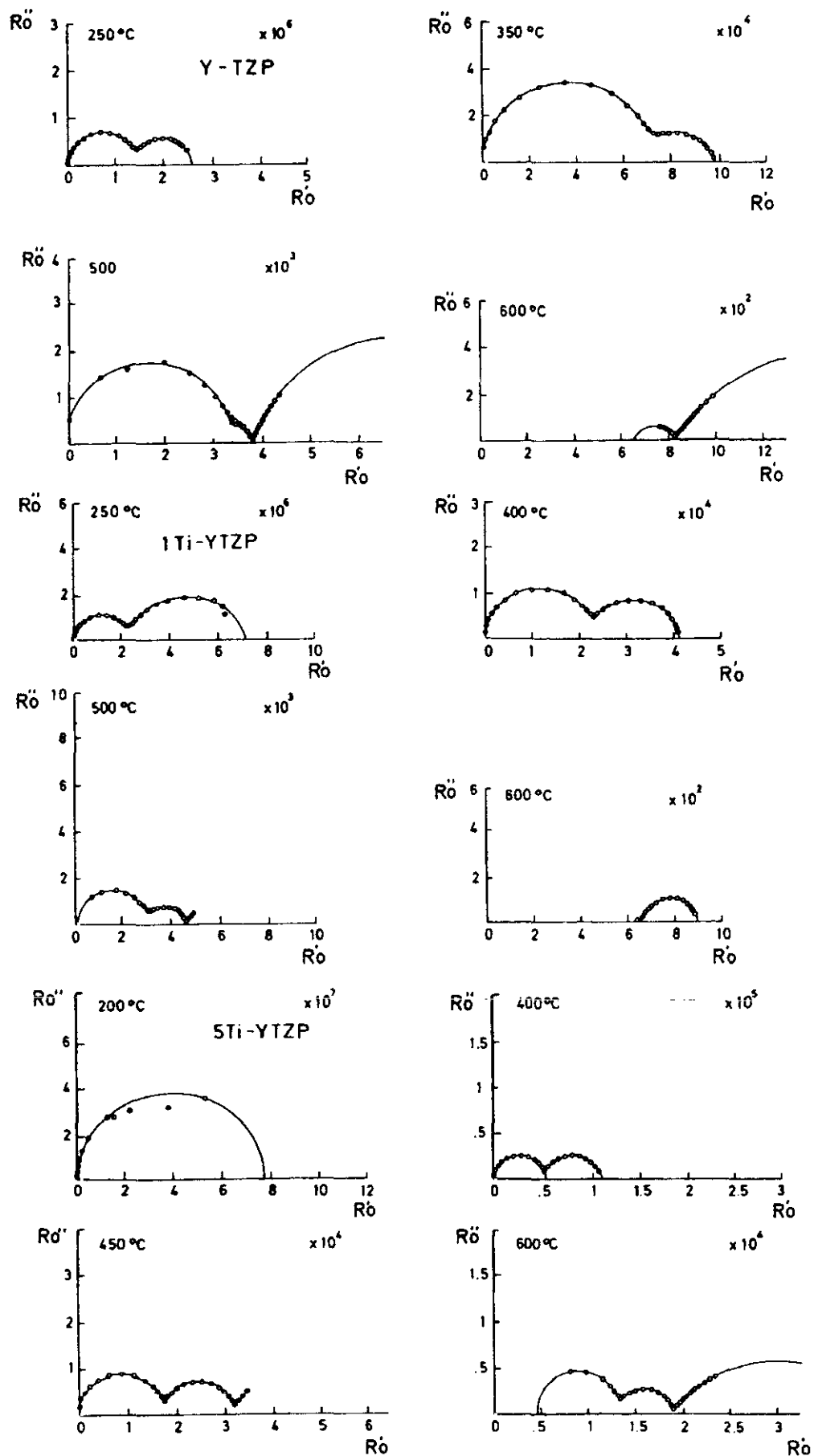


Fig. 4.2.40a-Espectros de impedancia compleja de las muestras referenciadas.



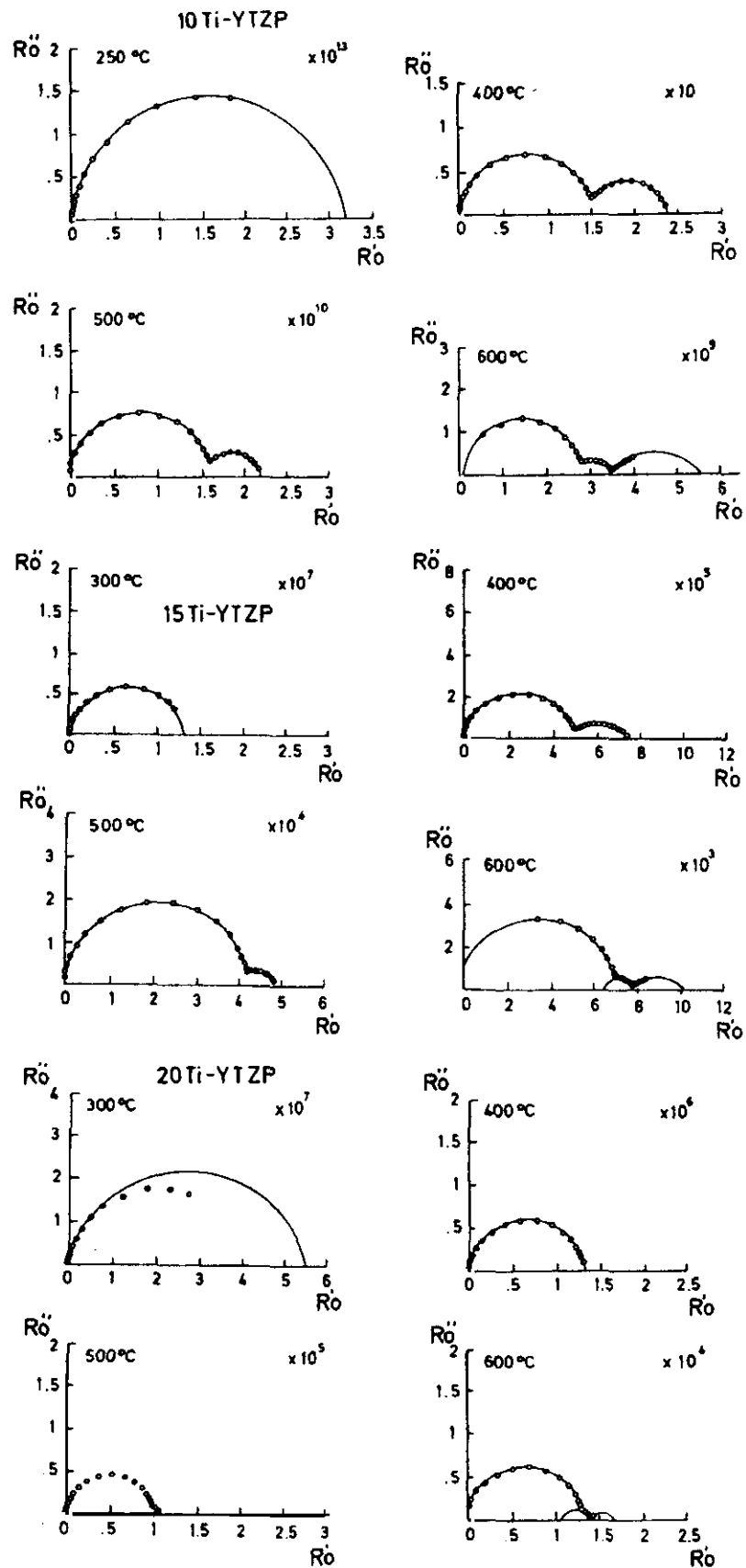


Fig.4.2.40b.- Espectros de impedancia de las muestras referenciadas.

Si bien en el caso de algunas muestras los dos primeros arcos no estaban completamente desarrollados, sin embargo, sí eran lo suficientemente completos como para poder trazar la intersección con el eje de abscisas y, así, poder calcular las distintas resistencias. También se puede observar en las muestras con 15 y 20 moles % de  $\text{TiO}_2$ , como el segundo arco se aplanaba tendiendo a desaparecer, indicando la posibilidad de la coexistencia de dos fases, lo que estaría de acuerdo con el diagrama de fases establecido en la figura 4.2.8. Las tablas 4.30, 4.31 y 4.32 recogen los datos de conductividad  $\sigma_{ig}$ ,  $\sigma_{bg}$  y  $\sigma_t$  en función de la temperatura y de la concentración de  $\text{TiO}_2$ , obtenidos de acuerdo con las ecuaciones antes indicadas. Como se puede observar, la conductividad disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  de las muestras. Si se asume que la conductividad eléctrica es un proceso térmicamente activado, su variación con la temperatura estará de acuerdo con la ley de Arrhenius y, por tanto, con la siguiente ecuación general:

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_a/RT)$$

en donde  $\sigma_0$ , es una constante,  $T$ , es la temperatura absoluta,  $E_a$  es la energía de activación para el movimiento de las cargas, y  $R$  es la constante de los gases.

**TABLA 4.30**  
**CONDUCTIVIDAD DE INTERIOR DE GRANO ( $\sigma_{ig}$ ) ( $\text{S.cm}^{-1}$ )**

MUESTRA	250°C	400°C	600°C
YTZP	$6.5 \times 10^{-7}$	$4.5 \times 10^{-5}$	-
1Ti-YTZP	$4.1 \times 10^{-7}$	$4.1 \times 10^{-5}$	-
5Ti-YTZP	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-3}$
10Ti-YTZP	$3.1 \times 10^{-8}$	$6.4 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-4}$
15Ti-YTZP	$8.2 \times 10^{-9}$	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4}$
20Ti-YTZP	$3.4 \times 10^{-9}$	$7.6 \times 10^{-7}$	$7.4 \times 10^{-5}$

**TABLA 4.31**  
**CONDUCTIVIDADES DE BORDE DE GRANO ( $\sigma_{bg}$ )**

MUESTRA	250°C	400°C	600°C
YTZP	$8.7 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-3}$
1Ti-TZP	$2.1 \times 10^{-7}$	$5.12 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-3}$
5Ti-TZP	-	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-3}$
10Ti-TZP	-	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4}$
15Ti-TZP	-	$3.8 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-4}$
20Ti-TZP	-	-	$3.0 \times 10^{-4}$

**TABLA 4.32**  
**CONDUCTIVIDAD TOTAL ( $\sigma_t$ ) (S.cm<sup>-1</sup>)**

MUESTRA	250°C	300°C	400°C	500°C	600°	700°C
YTZP	$3.8 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$	-
1Ti-TZP	$1.4 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$	-	-
5Ti-YTZP	$1.3 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-5}$	$5.23 \times 10^{-4}$	-
15Ti-YTZP	$8.2 \times 10^{-9}$	$7.5 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.27 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$
20Ti-YTZP	$3.6 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$7.6 \times 10^{-7}$	$9.4 \times 10^{-6}$	$7.1 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-4}$

La figura 4.2.41 muestra la variación de las conductividades de interior de grano  $\sigma_{ig}$  en función de la temperatura para las muestras YTZP, 5Ti-YTZP, 10Ti-YTZP, 15Ti-YTZP y 20Ti-YTZP, sinterizadas a 1500°C/2h presentando, como única fase la circonia tetragonal. Puesto que en todas la conductividad es muy semejante, se puede considerar que el mecanismo de conducción predominante en el interior de los granos es por iones oxígeno.

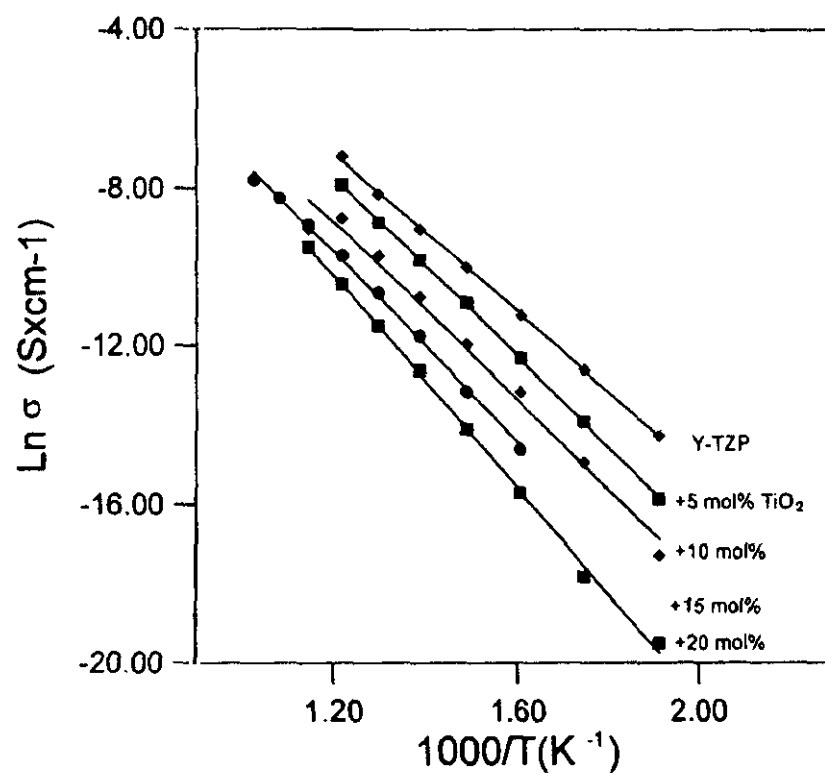


Fig.4.2.41.-Rectas de Arrhenius correspondientes a la conductividad de interior de grano.

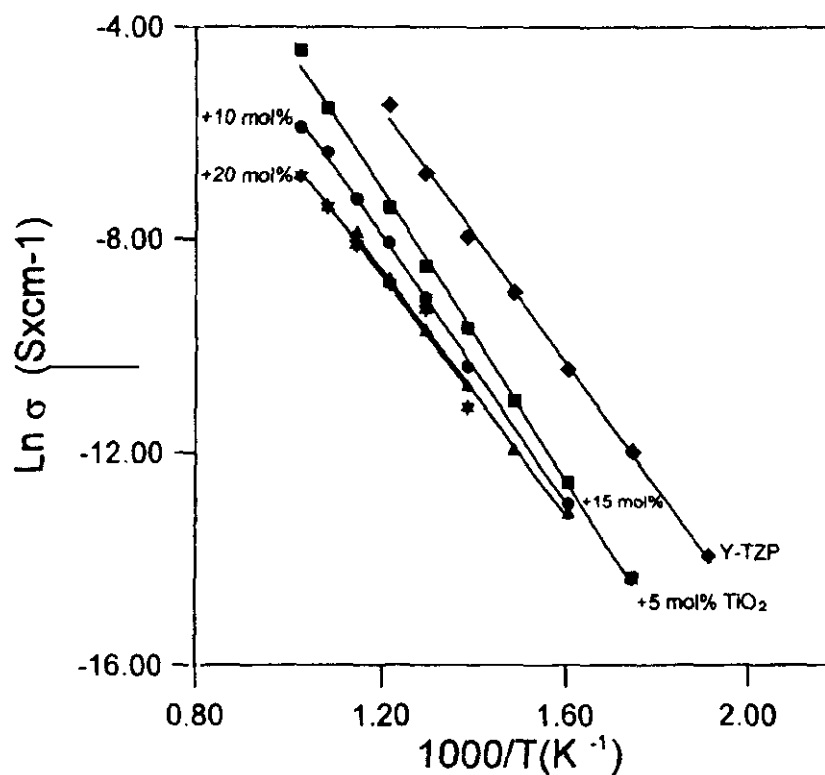


Fig.4.2.42.-Rectas de Arrhenius correspondientes a la conductividad por borde de grano.

En la figura 4.2.43 representa la variación de la conductividad por bordes de grano ( $\sigma_{bg}$ ) con la temperatura de dichas muestras. De la misma manera se infiere que la conductividad  $\sigma_{bg}$  disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$ , y esta disminución se hace mucho más patente en las composiciones con concentraciones más altas de  $\text{TiO}_2$ . Y, finalmente, en la figura 4.2.36 se muestra la variación de la conductividad total ( $\sigma_t$ ) de las muestras anteriormente mencionadas, en función de la temperatura. Puesto que la conductividad  $\sigma_{ig}$  varía muy poco con la concentración de  $\text{TiO}_2$ , habremos de convenir en que la disminución de la conductividad total ( $\sigma_t$ ) con el contenido de  $\text{TiO}_2$  es principalmente debida a la disminución que se produce en la conductividad de borde de grano,  $\sigma_{bg}$ .

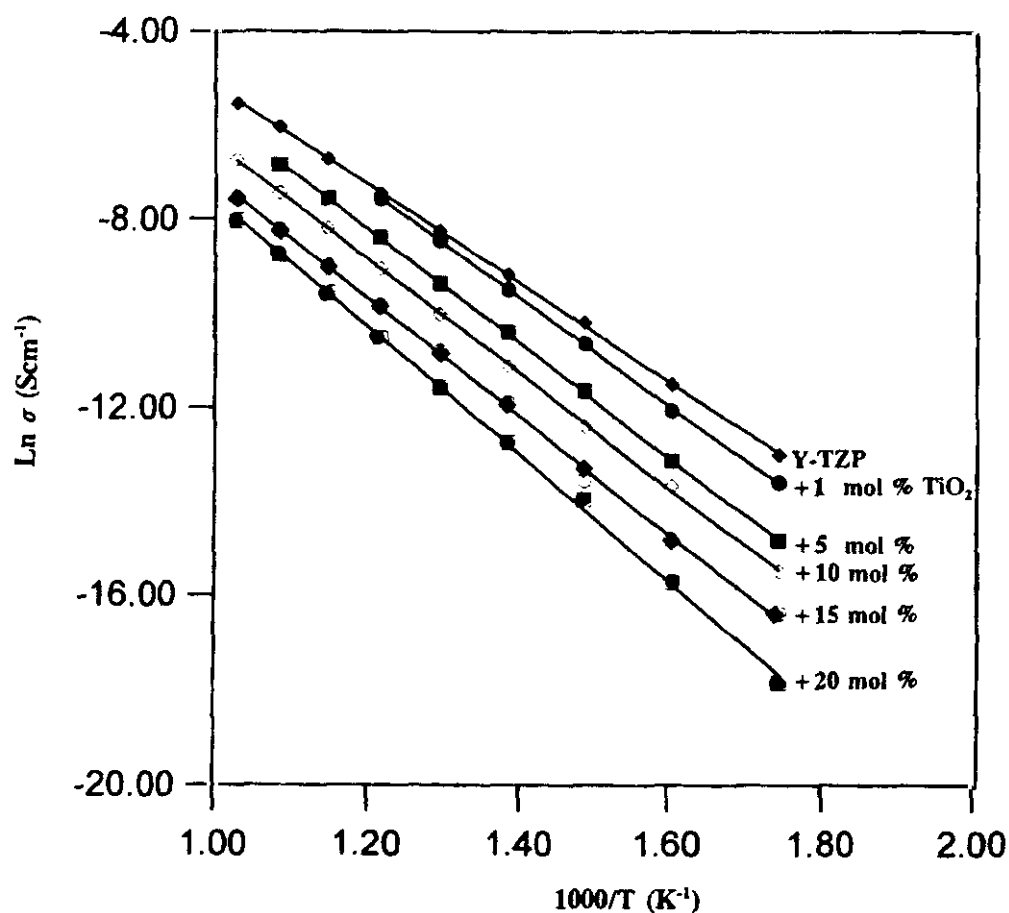


Fig.4.2.43.-Rectas de Arrhenius correspondientes a la conductividad total.

En la tabla 4.33 se muestran las energías de activación  $E_a$  de las muestras correspondientes de la conductividades de interior de grano, borde de grano y total.

**TABLA 4.33**  
**ENERGIAS DE ACTIVACIÓN (eV)**

MUESTRA	$\sigma_{ig}$	$\sigma_{hg}$	$\sigma_t$
YTZP	0.86	1.01	0.90
1Ti-TZP	0.89	1.06	1.01
5Ti-TZP	0.97	1.17	1.04
10Ti-TZP	1.02	1.16	1.04
15Ti-TZP	1.03	1.14	1.08
20Ti-TZP	1.00	1.15	1.16

#### ***4.2.5.2.-Dependencia de la conductividad eléctrica total con la presión parcial de oxígeno.***

La conductividad total es una suma de las contribuciones de todas las especies móviles, en este caso, las vacantes de iones oxígeno, electrones y huecos de electrones, de tal manera que dicha conductividad será función de la variación que se produzca en la concentración de cada una de las especies en movimiento de acuerdo con las condiciones atmosféricas de trabajo. Así las figuras 4.2.44 y 4.2.45 muestran la variación de la conductividad total de los materiales de circonia tetragonal 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura. En todos los casos se presenta una zona bien definida, para condiciones fuertemente oxidantes, en la que la conductividad es independiente de la presión parcial de oxígeno, es decir, la conductividad es exclusivamente iónica. Esta zona, que define las condiciones en las que el material cerámico podría trabajar como electrolito, se hace ligeramente más pequeña conforme aumenta la temperatura y parece independiente del contenido de  $TiO_2$ . Así, hasta  $750^\circ C$  la conductividad total de ambos materiales es eminentemente iónica en todo el rango de presiones parciales de oxígeno, es decir, hasta  $10^{-17}$  Pa. Conforme aumenta la temperatura disminuye el intervalo

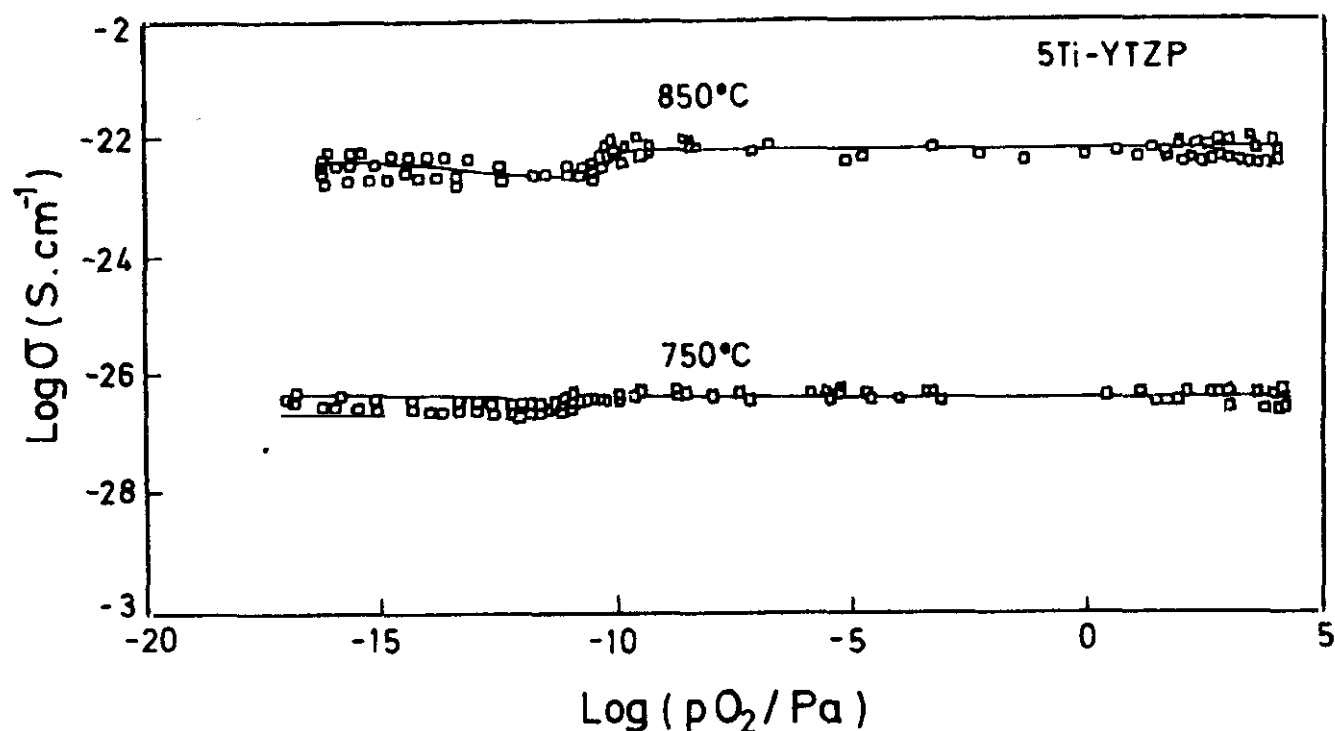


Fig.4.2.44.-Conductividad eléctrica de la muestra 5Ti-YTZP en función de  $p\text{O}_2$

de conductividad iónica. A  $850^\circ\text{C}$  ésta deja de ser constante a partir de  $10^{-10}$  Pa para ambas composiciones. Y en el caso de 10Ti-YTZP a  $10^{-6}$  cuando la temperatura aumenta a  $950^\circ\text{C}$ .

Más allá de los límites establecidos para la conductividad iónica, y conforme aumentan las condiciones reductoras, se produce una disminución de la conductividad iónica, del orden de 2-4%. Para condiciones aún más reductoras la conductividad aumenta de acuerdo con una pendiente de -1/4 o algo más baja, lo cual está en consonancia con la correlación teórica entre la conductividad electrónica y la presión parcial de oxígeno para este tipo de electrolitos de conducción mixta.<sup>114</sup> Este incremento de la conductividad a bajas presiones parciales de oxígeno puede ser atribuido al aumento de la conductividad electrónica

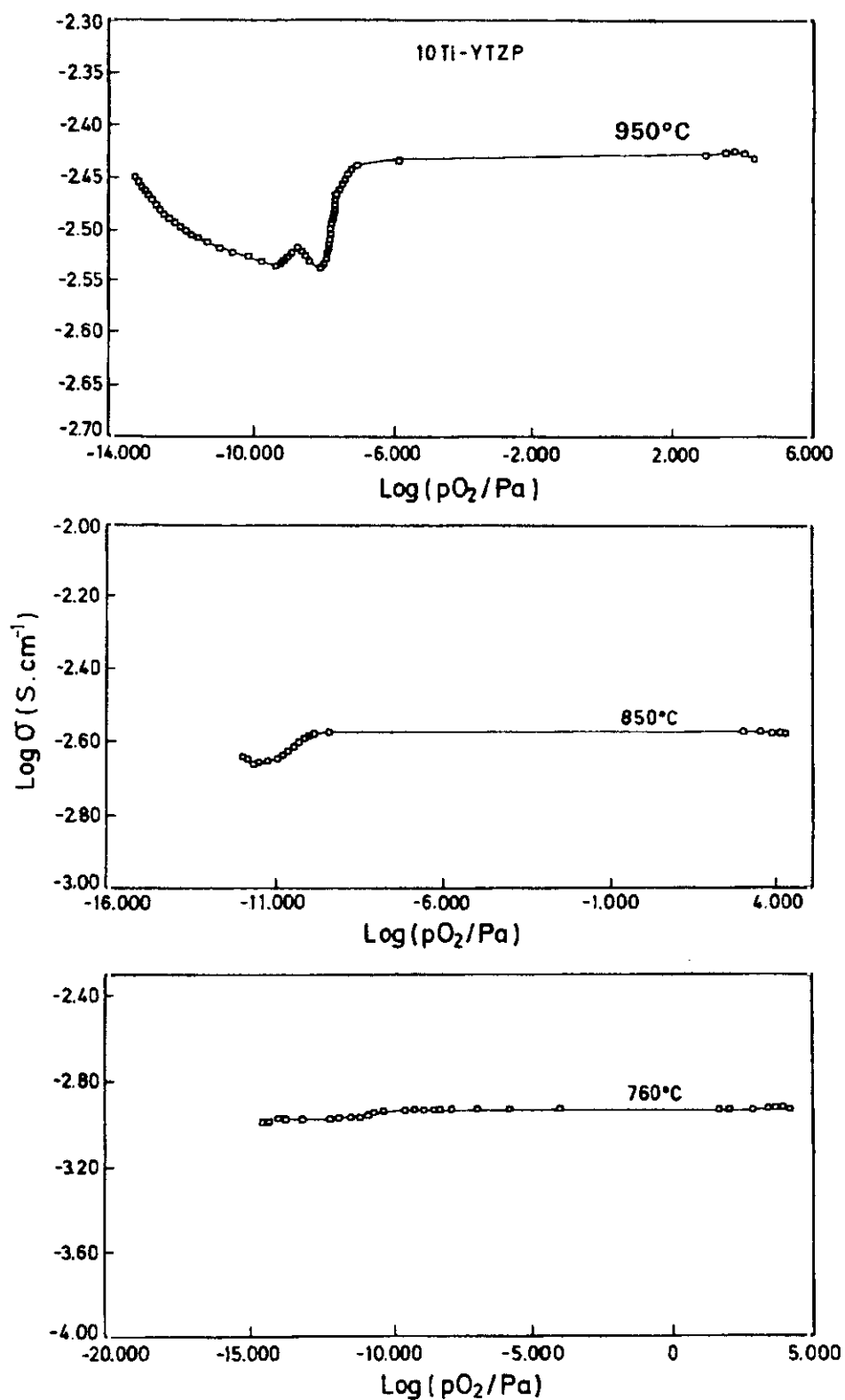


Fig.4.2.45.-Conductividad eléctrica de la muestra 10Ti-YTZP en función de  $pO_2$



como consecuencia de una reducción parcial del catión  $Yi^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  y, por tanto, debe ser una conductividad electrónica tipo n. De estos resultados se puede considerar que los materiales basados en circonia tetragonal del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $TiO_2$ , son conductores iónicos en la región de altas presiones parciales de oxígeno y conductores electrónicos en condiciones muy reductoras.

#### 4.2.5.3.- *Discusión*

El comportamiento eléctrico en aire de estos materiales está fuertemente relacionado con la concentración de vacantes de iones oxígeno, que son las únicas especies que se mueven conforme aumenta la temperatura. En el caso concreto de los materiales de circonia tetragonal ( $ZrO_2$ -3 moles %  $Y_2O_3$ ), Y-TZP, dopada con  $TiO_2$ , el número de vacantes viene dado por la concentración de  $Y_2O_3$ , ya que el  $TiO_2$  no genera vacantes sino todo lo contrario. Es decir, la adicción de  $TiO_2$  produce un efecto de dilución y, globalmente, una ligera disminución en la concentración de las mismas. Por tanto, de la forma como se situen los iones  $Ti^{4+}$  en la red de circonia tetragonal y de como estén ligadas las vacantes de iones oxígeno a los iones  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$  y  $Ti^{4+}$  dependerá que estas se muevan más o menos libremente y, de ahí, que la conductividad del material dopado sea más baja o más alta que la del material no dopado con  $TiO_2$ . En definitiva, podremos conocer cual es el efecto de las adiciones de  $TiO_2$  sobre la conductividad eléctrica de la circonia tetragonal.

De una manera general se podría decir que, de acuerdo con los resultados obtenidos, la conductividad de estos materiales disminuye paulatinamente conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  de los mismos y que, estos resultados, están de acuerdo con los de Kopp y col<sup>112</sup> y los de Rog y Borchardt.<sup>113</sup> Por otro lado, puesto que la espectroscopía de impedancia pone de manifiesto que el arco correspondiente a la resistencia de borde de grano va desapareciendo conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$ , se ha de convenir que la incidencia del borde de grano en el proceso global de conducción es menos relevante por lo que, en principio, la energía de activación para la conducción por bordes de grano será más alta que aquella para el interior de grano. Los datos sobre energía de activación, ver tabla 4.33, confirman esta suposición ya que la energía de activación para la conducción a través del interior de los granos es bastante similar a la de la conductividad total, por lo que el

mecanismo de conducción global es predominantemente a través del interior de los granos. También se pone de manifiesto que la conductividad iónica, a una temperatura dada entre composiciones extremas es, como mínimo, de un orden de magnitud más baja para los materiales de circonia tetragonal dopada con  $\text{TiO}_2$ . Si consideramos que la concentración de vacantes de iones oxígeno es del orden de 3% en Y-TZP y de 2.7 % cuando se introducen 5 moles %  $\text{TiO}_2$ , entonces el nivel más bajo de la conducción iónica en estos materiales habría de atribuirse a esta concentración más baja de defectos. Sin embargo, la energía de activación asociada a la conducción es mayor en el caso de materiales dopados con  $\text{TiO}_2$ , por lo que habrá que pensar que otros factores deben intervenir en este proceso.

En el apartado 4.1.2 de esta memoria se hizo mención de la influencia que podría tener el radio catiónico medio,  $r_{\text{cm}}$ , al introducir un segundo dopante en la solución sólida tetragonal de circonia, sobre la estabilidad de la misma, de tal manera que el camino efectivo por el que los iones oxígeno se mueven entre posiciones consecutivas en la red puede ser modificado. En el caso concreto de Y-TZP dopada con  $\text{CeO}_2$ , la disminución de la conductividad iónica con el contenido de  $\text{CeO}_2$  se justifica por la disminución que se produce en el radio catiónico medio (efectivo) por el que los iones oxígeno tienen que moverse,<sup>115</sup> al mismo tiempo que se produce un aumento en la energía de activación para la conducción debido a la posible disminución del tamaño de los canales por los que tienen que moverse los iones oxígeno.

En el caso de la circonia tetragonal 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP, en que el  $\text{Ti}^{4+}$  es mucho más pequeño que el  $\text{Ce}^{4+}$  se produce una disminución mayor en el radio catiónico medio para la circulación de los iones oxígeno y, por tanto, la conductividad iónica también disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, la energía de activación para la conducción es constante e igual a 1.04 eV, por lo que solo el hecho del efecto del radio catiónico del dopante no parece explicar adecuadamente este comportamiento.

De acuerdo con los estudios EXAFS presentados anteriormente, se asumió que los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  no se distribuyen de una forma estadística en la red de la circonia sustituyendo a los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  sino que adoptan una posición lejos del centro de simetría, distorsionando la red y coordinándose con 5 oxígenos en una distribución piramidal con base cuadrada. Sobre esta base se ha de suponer, con bastante aproximación, que en las asociaciones ( $\text{Ti}^{4+}$ -Vö) y la ( $\text{Zr}^{4+}$ -Vö) las vacantes no están ligadas con la misma fuerza en el caso de cationes

coordinados con 7-8 oxígenos, caso del  $Zr^{4+}$ , que en cationes coordinados con 5 oxígenos como en el  $Ti^{4+}$

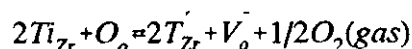
Dado que el radio catiónico del  $Zr^{4+}$  es de 0.79 Å y el del  $Ti^{4+}$  es 0.68 Å, se ha de asumir que las vacantes oxígeno tendrán más movilidad en el primer caso que el segundo, ya que en el caso del  $Ti^{4+}$  las distancias titanio-oxígeno son más pequeñas que las de circonio-oxígeno y, por tanto más difíciles de mover. Por tanto, habría que pensar que las vacantes de oxígeno que fundamentalmente participan en la conducción unidas a los cationes  $Zr^{4+}$  son las que gozan de mayor movilidad. Conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  el número de vacantes de oxígeno atrapadas por  $Ti^{4+}$  será mayor y, por tanto, la conductividad iónica del material disminuirá debido a que el movimiento de portadores de carga se ve entorpecido.

Por otra parte, también se sabe que las distancias Ti-Ti en la red de circonia tetragonal (2.81 Å), son menores que las correspondientes a Zr-Zr (3.6 Å), por lo que la posibilidad de formación de asociaciones (*clusters*) Ti-Ti se verá favorecida y, por tanto, también lo estará la formación de grupos Vö-Ti-Vö-Ti-Vö, en los que las vacantes de iones oxígeno estarán inmovilizadas. Si la conductividad eléctrica está favorecida por la existencia de dominios fuertemente desordenados en la red de circonia tetragonal<sup>108</sup>, la presencia de estos grupos ordenados influirá negativamente en la movilidad de los portadores de carga y, por tanto, la conductividad eléctrica disminuirá.

En definitiva, se puede concluir que la conductividad eléctrica en la circonia tetragonal Ti-YTZP en aire es fundamentalmente iónica (iones oxígeno), y que esta tiene lugar por un mecanismo de saltos a través de vacantes de iones oxígeno. La disminución de la conductividad iónica en estos materiales es debida a la formación de asociaciones Ti-Ti, relativamente bien ordenadas, que atrapan a las vacantes de iones oxígeno formando, a su vez, asociaciones  $Ti^{4+}$  Vö en las que dichas vacantes están más fuertemente ligadas, por tratarse de un cation coordinado con cinco oxígenos, que aquellas otras vacantes de oxígeno asociadas a cationes como el  $Zr^{4+}$  o el  $Y^{3+}$  que son cationes octaédricamente coordinados y, por tanto, tienen mayor movilidad.

En ambientes distintos del aire, presiones parciales de oxígeno más bajas de  $21 \cdot 10^{-2}$  Pa, el comportamiento eléctrico de la circonia tetragonal Y-TZP dopada con  $Ce^{4+}$  o  $Tb^{4+}$  es atribuido a la aparición de una conductividad electrónica tipo-n que tiene lugar mediante un

mecanismo por salto de electrones,<sup>116,117</sup> debido a la reducción del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$  o del  $Tb^{4+}$  a  $Tb^{3+}$ . Por tanto, para que esto ocurra en nuestros materiales de Y-TZP dopados con  $TiO_2$ , debe producirse un fenómeno de reducción semejante de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ . Como ya se puso de manifiesto en la primera parte de esta memoria, el  $TiO_2$  disuelto en la solución sólida de circonia tetragonal en aire mantiene el estado de oxidación cuatro, sin embargo, el  $Ti^{4+}$  ( $Ti_{Zr}$ ) se puede reducir a  $Ti^{3+}$  ( $Ti'_{Zr}$ ) en Y-TZP a bajas presiones parciales de oxígeno, según el equilibrio de defectos de acuerdo con la ecuación siguiente:



Según este equilibrio, la reducción del  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  va acompañada de la formación de vacantes de iones oxígeno. La condición de electroneutralidad en la solución sólida de circonia tetragonal  $TiO_2$ -YTZP, se cumple con este otro equilibrio:

$$2V_o = [Y'_{Zr}] + [Ti'_{Zr}]$$

De la combinación de ambas ecuaciones se puede conocer, a priori, la dependencia de la presión parcial de oxígeno con la concentración de iones  $Ti^{3+}$  [ $Ti'_{Zr}$ ], en la solución sólida de circonia tetragonal, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$Ti'_{Zr} \approx \frac{[O_o]^{1/2} [Ti_{Zr}] P_{O_2}^{-1/4}}{[V_o]^{1/2}} \approx \frac{[Ti_{Zr}]}{([Y'_{Zr}] + [Ti'_{Zr}])^{1/2}} P_{O_2}^{-1/4}$$

De donde se deduce que  $T'_{Zr}$  es proporcional a  $P_{O_2}^{-1/4}$

Puesto que  $[O_o]$  y  $[Ti_{Zr}]$  son prácticamente constantes cuando la concentración  $[Ti'_{Zr}]$  es baja, se puede aceptar que dicha concentración dependerá de la presión parcial de oxígeno según una potencia de  $-1/4$ . Y si la movilidad electrónica es constante, la conductividad de tipo-n es proporcional a la concentración  $[Ti'_{Zr}]$  y, por consiguiente, también dependerá de la  $P_{O_2}^{-1/4}$ .

De acuerdo con los resultados de las figuras 4.2.44 y 4.2.45, parece claro que por debajo de  $750^\circ\text{C}$  la conductividad eléctrica total de 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP es independiente de la presión parcial de oxígeno hasta  $10^{-17}$  Pa que es el límite más bajo de  $PO_2$  de los experimentos. Por encima de  $750^\circ\text{C}$  comienza ya a detectarse una disminución de la conductividad eléctrica para  $PO_2$  de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  Pa, y esta se hace patente a  $850^\circ\text{C}$  en ambos materiales. Estos resultados son consistentes con las medidas de EPR llevadas a cabo sobre materiales de circonia cúbica (12 moles %  $Y_2O_3$ ) dopada con  $TiO_2$  (10 mole %) que habían sido recocidos a  $830^\circ\text{C}$  y  $PO_2$  de  $10^{-11}$  o más bajas.<sup>118-120</sup> La señal detectada fue atribuida a la presencia de  $Ti^{+3}$  apoyada, además, por un cambio de color de los materiales, de amarillo-opal a azul-grisáceo que es el color típico de los materiales que contienen iones  $Ti^{+3}$  en su red.<sup>121</sup> Por otra parte, tampoco fueron detectados iones  $Ti^{3+}$  mediante XPS en circonia cúbica dopada con titanía que había sido calentada a  $830^\circ\text{C}$  en aire o a  $PO_2$  mayores de  $10^{-10}$  Pa.<sup>122</sup> En esta misma dirección, circonia cúbica estabilizada con cal y que contenía impurezas de  $TiO_2$ , sólo mostraba la presencia de iones  $Ti^{3+}$  cuando la temperatura era de  $1100^\circ\text{C}$  y la  $PO_2$  igual o menor de  $10^{-9}$  Pa.<sup>123</sup>

A temperaturas más altas de  $850^\circ\text{C}$ , concretamente a  $950^\circ\text{C}$ , se produce una disminución brusca de la conductividad total a  $PO_2$  de  $10^{-6}$  Pa, como consecuencia de un decrecimiento en la conductividad iónica, seguida de una estrecha región en la que dicha conductividad no varía hasta casi  $10^{-10}$  Pa. Para presiones parciales de oxígeno más bajas, la conductividad aumenta de acuerdo con una pendiente próxima a  $1/4$ , lo cual está de acuerdo con las ecuaciones establecidas anteriormente. Este comportamiento podría explicarse de la siguiente manera:

a) Hasta  $PO_2$  de  $10^{-6}$  Pa, la conductividad total tiene lugar mediante saltos de los iones oxígeno a través de las vacantes de iones oxígeno producidas por la introducción de  $Y^{3+}$  o de primera generación.

b) Por debajo de  $10^{-6}$  Pa, empieza a producirse la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  con la aparición de un componente de conducción electrónica, tipo-n, y la formación simultánea de vacantes de iones oxígeno o de segunda generación, estableciéndose un proceso competitivo entre la concentración de vacantes (primera generación + segunda generación) con la componente de conducción electrónica de tipo-n. Este proceso se mantiene hasta que la presión parcial de oxígeno es de  $10^{-10}$  Pa.

c) Para condiciones más reductoras, es decir,  $\text{PO}_2 < 10^{-10}$  Pa la producción de defectos  $\text{Ti}_{\text{Zr}}'$  y, por tanto, la conductividad electrónica, es tan grande que aquel proceso competitivo se decanta en favor de la conductividad electrónica que se hace predominante y aumenta rápidamente según una potencia de  $\text{PO}_2^{-1/4}$ .

Si se hace un análisis de los resultados obtenidos en combinación con aquellos encontrados en la literatura sobre el comportamiento eléctrico de materiales del sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con estructura tetragonal, se podría establecer las siguientes conclusiones:

1º.-Los materiales cerámicos de circonia tetragonal  $\text{ZrO}_2\text{-3 moles \% Y}_2\text{O}_3$  (YTZP) dopados con 5 y 10 moles %  $\text{TiO}_2$ , se comportan como electrolitos sólidos con conductividad eminentemente iónica por debajo de  $750^\circ\text{C}$  en aire y/o en atmósferas con presiones parciales de oxígeno de hasta  $10^{-17}$  Pa. Dicha conductividad iónica, que tiene lugar por el movimiento de las vacantes de iones oxígeno ( $\text{V}_\text{O}$ ) creadas como consecuencia de la introducción de un ión trivalente ( $\text{Y}^{+3}$ ) en sustitución del ión tetravalente ( $\text{Zr}^{4+}$ ) en la red de la circonia, disminuye en el sentido de  $\sigma_{10\text{Ti-YTZP}} < \sigma_{5\text{Ti-YTZP}}$ . Esta disminución se cree que es debida a la formación de asociaciones catión-vacante de dos tipos  $\text{Zr}^{4+}\text{-V}_\text{O}$  y  $\text{Ti}^{4+}\text{-V}_\text{O}$ , en las que las vacantes asociadas a un catión como el  $\text{Ti}^{4+}$  coordinado a 5 oxígenos en la red de circonia tetragonal, son más difíciles de mover que aquellas unidas al catión  $\text{Zr}^{4+}$  coordinado a 8 oxígenos y, por tanto, controla la cinética del proceso de transporte de cargas. Esta conclusión está soportada por el hecho de que las energías de activación del proceso de conducción eléctrica en circonia tetragonal dopada con  $\text{TiO}_2$  son más altas que para circonia tetragonal (Tabla 4.33).

2º.-En atmósferas reductoras, el comportamiento eléctrico de estos materiales cerámicos 5Ti-YTZP y 10Ti-YTZP, es fuertemente dependiente de tres factores, la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la concentración de  $\text{TiO}_2$ . Así conforme aumenta la temperatura y disminuye la  $\text{PO}_2$  la aparición de conductividad electrónica de tipo-n, como consecuencia de la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  se hace más patente. Esta conducción electrónica tiene lugar mediante un mecanismo por salto electrónico entre lugares reticulares equivalentes ( $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 1e^-$ ) en el interior de los granos de circonia tetragonal que es donde se produce el proceso de reducción. La presencia de conductividad electrónica en estos materiales es muy significativa por encima de  $850^\circ\text{C}$  y presiones parciales de oxígeno menores de  $10^{-12}\text{Pa}$ . La dependencia de dicha conductividad electrónica sobre la  $\text{PO}_2$  está de acuerdo con una ley exponencial de  $\text{PO}_2^{-1/4}$ .

#### 4.2.6.-REFERENCIAS.

1. M.M. Ruhle and A.H. Heuer, en *Science and Technology of Zirconic II*, pp 14-32. Edit N.Clausen, M.Ruhle and A. H. Heuer, Columbus. OH.USA, The Am. Ceram. Soc. In. (1984).
2. H.G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527-35 (1975).
3. V.S. Stuvican, R.C. Hink and S.P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 17-21 (1987).
4. R.Ruh, K.S. Mazdiyasn, P.G. Valentine and H.O. Bielstein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-190-192 (1984).
5. F.H. Brown and P. Duwez, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 129-32 (1954).
6. M.J. Bannister and J.M. Barnes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C-269-271 (1986).
7. A.E. McHale and R.S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C-18-20 (1983).
8. A.E. McHale and R.S. Roth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 827-32 (1987).
9. V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues and R. Stevens, *J. Mater. Sci.*, 26, 5327-34 (1991).
10. K. Haberko, W. Pyda and M.Bucko en "*Ceramics Today-Tomorrow Ceramics*", 1563-72 Ed. P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, B.V. (1991).
11. G.Arthur and D. Scott, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 422-29 (1964)
12. W.Pyda, K. Haberko, M.M. Bucko and M.Faryna, en *Science and Tchnology of Zirconic V.*, 163-43 Ed. by S.P.S. Badwal, M.J.Bawnister and R.H.J. Hannink, Technomic Publishing Company, Inc Penn USA, (1993).
13. C.L. Lin, D.Gan and P. Shen, *Mat. Sci. and Engin. A* 129, 147-155 (1990).
14. K. Haberco,, W. Pyda, M.M. Bucko and M. Farina en *Proc. Europ. Ceramic. Soc. Second Conference*, Aughburg, FRG (Alemania) (1991).
15. H. Hofmann, B. Michel and C.J. Galickler in *Advances in Zirconic Science and Technology-Zirconic '88*, Eds. by S. Meriani and C. Palmonary, Elsevier Applied Science, 119-129 (1989).
16. V. Lanteri, R. Chain and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C-258-260 (1986).
- 17.- A. Roosen and H. Haussner, *Advances in Ceramics*, Vol.12, *Science and Technology of Zirconia II*, p 714 Edit by N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Hener, Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, OH. (1984).
18. K. Haberko, *Ceram. Intern.* 5 148 (1979).



19. W. D. Kingery and B. Francois, *Sintering and Related Phenomena*, p 471 Edit by G.C. Knezyusky, N.A. Orton and G.F. Gibbon, Gordon and Breach, New York, (1976).
20. F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, **83** (1984).
21. R.D. Shannon, *Acta Crystallogr, A*, **32**, 751-67 (1976).
22. A. V.Sherclenko, L.M. Lopato, I.M. Maister and O.S. Gortmov, *Russ. I. Inorg. Chem.*, **25** 1379 (1980).
23. H.G. Scott, *J.Mat. Sci.*, **10** 1527 (1975).
24. N. Mizutani, Y. Tajima and M. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 168 (1976).
25. D.Bonin, P. Kaiser, C.Fregny and J. Desbarres, in *Structures Fines D'Absorption des Rayons-X en Chimics*, eds. H. Dexpert, A.Michaloria y M.Verdagner, Vol. 3, Orsay, 1989.
26. J.J.Rehr, J.M.de Leon, S.I. Zabinsky and R.C.Albers, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 5135- (1991).
27. A.G. McKale, B.W. Veal, A.P. Paulicas, S.K. Chan and G.S. Knapp., *J.Amer. Chem. Soc.*, **110**, 3763-(1988).
28. N.T. McDevitt and W.L. Bann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **12**, 372-75 (1964).
29. C.M. Phillippi and K.S. Mazdiasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **5**, 254-58 (1971).
30. G.S.A.M. Thennissen, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **9**, 251-263 (1992).
31. G.M. Wolten, *J.Am. Ceram. Soc.* **9**, 418-23 (1963)
32. J. Lefevre, *Ana. Chim. (Paris)*, **8**, 117-49 (1963).
33. D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1**, 115-20 (1990).
34. D.J. Kim, P.F. Becher y C.R. Hubbard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **11**, 2904-908 (1993).
35. H. Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **3**, 270-71 (1986).
36. G. Bager, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 39-53 (1973).
37. D.J. Kim, H.J.Juny and I.S. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 2106-108 (1993)
38. D. Michel, M.T. Van Den Borre and A. Eunaciri, in *Avances in Ceramics*, Vol. 24, Sience and Technology of Zirconia III. 555-62. Edit. by S. Soniga, N. Yamamoto and H. Yanagida. Amer. Ceram. Soc. Westerville, OH, (1988).
39. V.G. Keramidas and W.B. White, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 1873-78 (1973).
40. D.J. Kim, J.W. Jang and H.C. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **6**, 1453-61 (1997).

41. H.G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527-35 (1975).
42. C. Pascual and P. Durán, *J. Am. Ceram.Soc.*, 1, 23-27 (1983).
43. H. Toraya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 662-64 (1989).
44. M. Yashima, N. Ishizawa and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 649-56 (1993).
45. D.J. Kim, D.J. Jing and I.S. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2106-108 (1993).
46. D. J.Kim, J.W. Yang and H.L. Lee, *J.Am. Ceram. Soc.*, 80, 1453-61 (1997).
47. P. Li, I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 118-28 (1994).
48. P. Li, I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1281-88 (1994).
49. P. Li, I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1289-95 (1994).
50. P.Li, I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *Phys. Rev.*, B, 48, 10074-81, (1993).
51. E. H. Kisi and C.J. Howard, *Neutron News*, 3, 24-28 (1992).
52. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65-71 (1969).
53. N. Igawa, Y. Ishü, T. Nagasaki, Y. Moü, S. Funahashi and H. Ohno, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2673-76 (1993).
54. C.J. Howard, R.J. Hill and B.E. Reichert, *Acta Crystallogr. B*44, 116-20 (1988).
55. F. Frey, H. Boysen and T. Vogt, *Acta Crystallogr.*, b46, 724-30 (1990).
56. H. Boysen, F.Frey and T. Vogt, *Acta Crystallogr. B*.47, 881-86 (1991).
57. M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi and M. Yoshimura, *Acta Crystallogr.*, B50, 663-73 (1994).
58. D.N. Argyrion and C.J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 28, 206-208 (1995).
59. B.A. Hunter, C.J. Howard and D.J. Kim, *Aust. J. Phys.*, en prensa.
60. C. J. Howard, B.A. Hunter and D.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1, 241-43 (1998).
61. P.Li., I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B*. 48, 10063-73 (1993).
62. P. Li, I. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *Phys. B*, 48, 10082-89 (1993).
63. P. Aldebert and J. P. Traverse, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1, 34-40 (1985).
64. D. Michel, M.T. Van derBorre and A. Ennaciri, in *Advances in Ceramics*, Vol, 24, Science and Techology of Zirconia III. 555-62 Edit. S.Soniya, N. Yamamoto and H. Yanagida. Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, 1988.
65. A. Ennaciri, D. Michel, M. Pérez Jorba and J. Pannetier, *Mater. Res. Bull.*, 19, 793-99 (1984).

- 
66. O. Muller and R. Roy, *The Mayor Ternary Structural Families*, pp 87,96 y 113, Springer Verlag, New York, Berlin, 1974.
67. P. Li, J. W. Chen and J.E. Penner-Hahn, *J. Am.Ceram. Soc.*, 77,118-28 (1994).
68. G. A. Waychunas, *Amer. Mineral.*, 72,89-101 (1987).
69. U.Kuetgens and J. Hormes in *Proc. of the 2nd European Conference on Progress in X-ray Synchrotron Radiation Research*, 59-62. Edit por A. Ralerna, E.Bernieri and S. Mobilio, Italian Physical Soc., Bolonia Italia, (1990).
70. P. Kitzler, *Physical Rev. B.* (en prensa)
71. J. Livage, in *Chemical Procesing of Ceramics*, 3-22. Edit por B.I. Lee and E.J.A. Pope (Marcel Dekker, Inc, New York) (1994).
72. C.A. Yarker, P.A.V. Johnson, A.C. Wright, J.Wong, R.B. Groeegor, F.W. Lytle and R.N. Sinclair., *J. Non Crystal. Solids.*, 79, 117-36 (1986).
73. R.B. Gregor, F.W. Lytle, D.R. Sandstrom, J.Wong and P. Schulz, *J. of Non-Crystall. Soluids*, 55,27-43 (1987).
74. E.Zschech, P.N. Kolintouros, G. Petzow, P. Behrens, A. Lessmann an R. Frahm, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 197-201 (1993).
75. P. Kountouros and G. Petzow in *Science and Technology of Zirconia V.*, Edit by S.R.S. Badwal, M.J. Bannister and R.H.J. Hannink (Technomic Publishing Company Inc, Penn USA), 30-48, 1993.
- 76.-T.K. Gupta, j.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadolf and B.R. Rossing, *J. Matter. Sci.*12, 2421-26 (1977).
77. T.K. Gupta, *Sintering of tetragonal zirconia and its characteristics*, *Sci. Sintering*, 10, 205,1978.
78. K.Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Misaki, *Solid State Ionics*, 3/4, 489, 1981.
79. Y. Shigeto, T Fuseki and N. Igarashi, *Tech Paper No 83052*, Toshiba Ceramics Company, Yokohama, Japan, 1983
80. T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*,356, 68, (1985).
81. S. Schmauder and H. Schuber, *J. Am. Ceram.*, 543, 69, (1986).
82. F.F. Lange, D.B. Marshall and J.R. Porter, *Avances in Structural Ceramics*, P.F. Becher, M.V. Swain, and S. Somiya, Eds., MRS, Pittsburgh, (1987).
83. T. Masaki, *Int. J.High Tech. Ceramics*, 85, 2, (1986).

84. K. Tsukuma, Y. Kubota and T. Tsukidate, in *Advances in Ceramics*, 382 Vol. 12, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, (1984).
85. R.P. Ingel, Tesis Doctoral, The Catholic University of America, Washington D.C., 1982.
86. M. Kato, *J. Cryst. Growth*, 623, 75, (1986).
87. K. Habercio, W. Pyda and M. Bucko, *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. Edit. by P. Vicenzini. Elsevier Science Publisher B. V. (1991).
88. K.M. Marz, W.R. Brown and H.P. Kirchner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 11, 531-36 (1962).
89. A.H. Heuer and M. Ruhle, *Acta Metall.*, 12, 2101-12 (1985)
90. H. Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3, 270-71 (1986).
91. S. Schamaunder and H. Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, 7, 534-40 (1986).
92. P.F. Beccher, M.V. Swain and M.K. Ferber, *J. Mater. Sci.*, 1, 76-84 (1987).
93. P.F. Beccher, M.V. Swain and M.K. Ferber, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3, 493-502 (1992).
94. D. Michel, M.T. Van Den Borre and A. Ennaciri, en *Avances in Ceramics*, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III. 552-62. Edit by S. Soniya, N. Yamamoto and H. Yanagida. Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, OH, (1988).
95. D. Michel, L. Mazcrolles and M.P. Jorba, *J. Mater. Sci.*, 9, 2618-28 (1983).
96. H. Hofmann, B. Michel and L.J. Gamckler, en *Avances in Zirconia Science and Technology-Zirconia '88*. 119-29. Edit. S. Meviani and C. Palmonary, C. Elsevier Applied Sciences (1989).
97. M.T. Hernández, J.R. Jurado, P. Durán and J.L. Fierro, *J. Ame. Ceram. Soc.*, 6, 1254-58 (1990).
98. T. Sato and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 10, c212-213 (1981).
99. J.A. Kilner and R.J. Brook, *Solid State Ionics*, 6, 237-52 (1982).
100. J.A. Kilner and C.D. Waters, *Solid State Ionics*, 6, 253-59 (1982).
101. P.Li and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 118-28 (1994).
102. P.Li and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1281-88 (1994).
103. P.Li and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1289-95 (1994).
104. F.A. Kröger and H.J. Vink, *Solid State Phys.* 3, 310-13 (1956).
105. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, 22, 241-48 (1987).
106. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, 57, 829-35

107. K.W. Browall and R.H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 262-67 (1977).
108. L.S.M. Traqueia, T. Pagnier and F.M.B. Marques, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17, 1019-26 (1997).
109. H. Naito and H. Arashi, *Solid State Ionics*, 53-56, 436-41 (1992).
110. M.T. Colomer, L.S.M. Traqueia, J.R. Jurado and F.M.B. Marques, *Mat. Res. Bull.*, 30, 515-22 (1995).
111. N. Bonados, R.K. Slotwinski, B.C.H. Steele and P. Butler, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 245-8, (1984).
112. A. Kopp, H. Nafe, W. Weppner, P. Kontouros and H. Shubert en *Science and Technology of Zirconia V*, 567-75. Edit. P.S. Badwal, M.J. Bannister and R.H.K. Hannink. Technomic, Lancaster, PA, (1993).
113. G. Rog and G. Borchardt, *Ceramics Intern.* 22, 149-54 (1996).
114. J.A. Kilner and B.C.H. Steele, in *Nonstoichiometric Oxides* (Ed. O. Tort Sorensen), Academic Press, 233-69 (1981).
115. P.V. Ananthapadmanabhan, N. Venkatramani, V.K. Rohatgi, A.C. Momin and K.S. Venkateswarlu, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 6, 111-117 (1990).
116. B. Cales and J.F. Banmard, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2407-13 (1984).
117. P. Han and W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4325 (1995).
118. K.E. Swider, W.L. Worrell and S. Loughin in *First International Symposium on Ionic and Mixed-Conducting Ceramics*, Edit por T.A. Ramanarayanan y H.L. Tuller, p.71 (1991).
119. K.E. Swider, Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA (1992).
120. K.E. Swider and W.L. Worrell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 961-64 (1995).
121. *Janaf Thermochemical Tables*, Edit. por American Institute of Physics, New York (1970).
122. N. Matsui, *Deuki Kagalen*, 58, 716 (1990).
123. T. Reetz, H. Nafe and D. Rettig, in *Science and Technology of Zirconia II*, Edit por N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer, Amer. Ceramic. Soc., Columbus, OH, p. 595 (1983).



## *Capítulo 5*

# ***CONCLUSIONES FINALES***





### 5.1.SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$

Se ha investigado la preparación y sinterización de materiales policristalinos de circonia tetragonal (TZP), así como los factores que controlan la estabilidad de la fase tetragonal en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ . También se ha establecido la delimitación del campo de existencia de la fase tetragonal de circonia, haciendo uso de técnicas de *quenching*, (congelación del equilibrio de fases a alta temperatura), mediante estudios de DRX, MEB, EDAX, etc. La utilización de técnicas como XPS nos ha permitido conocer el comportamiento a la degradación de la circonia tetragonal tanto en aire como en condiciones hidrotermales. La influencia de adiciones de  $\text{TiO}_2$  a circonia tetragonal metaestable a temperatura ambiente 10-12Ce-TZP o de  $\text{CeO}_2$  a circonia tetragonal inestable 15Ti-TZP, sobre el comportamiento mecánico a temperatura ambiente ha sido estudiado mediante la técnica de indentación estática, habiéndose puesto de manifiesto la influencia del tamaño de grano sobre la tenacidad, dureza y módulo elástico de los materiales sinterizados. Asimismo, se sugiere cual es el mecanismo de reforzamiento mecánico de los mismos. Finalmente, haciendo uso de la técnica de impedancia compleja, se ha determinado el comportamiento eléctrico de estos materiales, tanto en aire como en atmósferas reductoras ( $P_{\text{O}_2} \leq 10^{-18}$  Pa) en función de la temperatura.

Los resultados experimentales obtenidos nos permiten hacer, a modo de conclusiones, las siguientes consideraciones finales:

1.-En el rango de temperaturas de 1300-1400°C, la circonia tetragonal 10-12Ce-TZP admite en solución sólida hasta, aproximadamente, 10 moles % de  $\text{TiO}_2$ , reteniendo la estructura tetragonal a temperatura ambiente. La tetragonalidad (c/a) de esta solución sólida ternaria es mucho mayor que la de la binaria 10-12CeTZP. Por encima de, aproximadamente, 1350°C se produce una reacción de partición dentro de la matriz tetragonal en la que parte de los óxidos estabilizadores de la fase tetragonal,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , reaccionan entre sí o con el óxido base,  $\text{ZrO}_2$ , dando lugar a nuevas fases como el titanato de circonio (ZT), una fase líquida difícil de detectar, otra cúbica que según los resultados de XPS tiene estructura de pirocloro ( $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ) y pequeñas cantidades de circonia monoclinica.

El otro extremo que delimita el campo de existencia de la fase tetragonal de circonia, es decir, la composición 15Ti-TZP, admite en solución sólida entre 4 y 6 moles % de  $\text{CeO}_2$  obteniéndose, así, la fase tetragonal de circonia estable a temperatura ambiente. Como en el caso anterior, por encima de 1300-1400°C, dicha fase tetragonal está acompañada de otras fases secundarias, fundamentalmente titanato de circonio (ZT) y circonia monoclinica.

De la conjunción de todos estos datos experimentales, se ha establecido el campo de existencia de la circonia tetragonal en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ , retenida a la temperatura ambiente, ver Fig. 4.1.16.

2.-Materiales casi teóricamente densos (98 a 100% de la densidad teórica) constituidos por circonia tetragonal como única fase, se han podido obtener mediante sinterización a temperaturas por debajo de 1400°C. La sinterización de estos materiales por encima de dicha temperatura altera la estabilidad y microestructura de la circonia tetragonal. Los factores que determinan su transformación a la fase monoclinica en el enfriamiento son: un crecimiento exagerado del tamaño de grano, segregación de los óxidos estabilizadores de la matriz con la probable formación de líquido y la reducción del  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , con la consiguiente formación de la fase cúbica con estructura de pirocloro  $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , ver Figs. 4.1.10, 4.1.11, 4.1.26 y 4.1.31.

3.-Materiales sinterizados en las condiciones establecidas anteriormente no se degradan cuando se les somete a tratamientos hidrotermales a 180°C durante, al menos, 1000 horas de duración. El mecanismo por el cual el vapor de agua no destruye la estructura tetragonal se debe a la acción protectora de los óxidos  $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$  que se difunden hacia la superficie de los granos de circonia evitando, así, la reacción con los puntos más activos, los iones  $\text{Zr}^{4+}$  de la solución sólida de circonia tetragonal para la formación de  $\text{Zr(OH)}_4$ . Los datos de XPS confirman esta conclusión (Tablas 4.9 y 4.11). También mediante XPS se ha podido detectar que, después de la sinterización en aire, parte del  $\text{Ce}^{4+}$  está en estado reducido  $\text{Ce}^{3+}$  por lo que éste dato soporta la anterior consideración de que la fase cúbica encontrada en los materiales no tiene estructura de fluorita sino de pirocloro y, por tanto, no es la solución sólida de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$  sino el compuesto  $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ .

4.-Materiales cerámicos de circonia tetragonal del tipo 10-12CeTZP presentan, generalmente, una baja resistencia mecánica  $\sigma_f$ , del orden de 300 MPa, sin embargo, estos mismos materiales dopados con 2 y 3 moles % de  $\text{TiO}_2$  aumentan dicha resistencia hasta 500 y 600 MPa, respectivamente (Fig 4.1.53). Valores que, siendo muy altos, aún no son competitivos con los de una circonia comercial Y-TZP como Tosoh, cuya resistencia mecánica está por encima de 650 MPa. La explicación de los valores de  $\sigma_f$ , consideramos que es debido a la excepcionalmente alta resistencia a la transformación *tetragonal*→*monoclínica* inducida por tensión que presentan estos materiales y que, por otra parte, es también responsable de la relativamente baja tenacidad  $K_{IC}$  de los mismos, 4.5  $\text{MPa m}^{1/2}$  para la Y-TZP y  $\approx 14 \text{ MPa m}^{1/2}$ , para la muestra 3Ti-10CeTZP (Fig. 4.1.55 y Tabla 4.14). Concentraciones de  $\text{TiO}_2$  más altas, es decir, hasta 15Ti-TZP con adiciones de  $\text{CeO}_2$  que permiten la obtención de materiales estables de circonia tetragonal, no conducen a un aumento de la tenacidad por encima de los niveles antes indicados, ver Tabla 4.16.

La alta tetragonalidad ( $c/a$ ) de los materiales sinterizados en estas condiciones originada por una fuerte expansión del eje  $c$  con respecto al eje  $a$  y un posible ordenamiento catiónico, aunque de momento no demostrado, puede ser la causa de la elevada resistencia a la transformación *tetragonal*→*monoclínica* inducida por tensión.

5.-Un aumento significativo de la tenacidad ( $K_{IC} \geq 16 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) de estos materiales, comparativamente con sus homólogos comerciales Y-TZP se conseguía después de recocidos durante varias horas a alta temperatura, ver Fig. 4.1.58. Aunque esta mejora de la tenacidad podría ser atribuida a la transformación *tetragonal*→*monoclínica* inducida por tensión, sin embargo, el hecho de no detectar la formación de fase monoclínica en la superficie de los materiales después de los experimentos nos haría desestimar dicha consideración. De acuerdo con las figuras, 4.1.59 y 4.1.60 se considera que, durante la aplicación de la carga, se produce una transformación parcial de los granos de circonia tetragonal, con lo que se produce una *zona de transformación* de superficie áspera llena de pliegues o maclas, que interacciona con el extremo de la grieta. Las maclas provocarían un proceso de deflexión de la pequeña grieta formada, dando lugar a un aumento de la tenacidad  $K_{IC}$ . Por otra parte, si la transformación tetragonal → monoclínica es solo la respuesta a una fuerza aplicada, si esta

no es lo suficientemente alta, se produce el proceso inverso de transformación *monoclínica* → *tetragonal* cuando dicha fuerza deja de actuar. Por ello no se detecta circonia monoclínica en el material después del experimento. Dado que la tenacidad  $K_{IC}$  aumenta conforme lo hace la tetragonalidad  $c/a$ , en materiales monofásicos, (Fig. 4.1.56), es razonable pensar que este factor influye más decisivamente que la concentración de tensiones debida a la fuerte anisotropía en la transformabilidad de la circonia tetragonal.

6.-Los materiales formados en el campo de circonia tetragonal del sistema ternario  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $CeO_2$ , se comportan como conductores típicamente iónicos, indicando esto que la concentración de vacantes de iones oxígeno ( $V_O$ ) que, teóricamente, debería ser nula, se ha incrementado significativamente después de la sinterización en aire. Este comportamiento confirma las consideraciones anteriores de que, durante la sinterización, se ha producido un proceso de reducción  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ , formación de la fase pirocloro  $Zr_2Ce_2O_7$  y la consiguiente generación de vacantes de iones oxígeno. Medidas de conductividad, mediante impedancia compleja, han permitido delimitar con claridad diferentes arcos en función de la frecuencia que determina la contribución de interior de grano, borde de grano y electrodo a la conductividad iónica de estos materiales, ver figura 4.1.68. Se han medido conductividades del orden de  $6.5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$  en aire y estas disminuyen conforme aumenta la concentración de  $TiO_2$  en los materiales, ver figura 4.1.69. Este resultado, totalmente novedoso, es comparable al de la circonia tetragonal Y-TZP Tosoh. La energía de activación para el proceso de conducción ( $1 \pm 0.1 \text{ eV}$ ) es asimilable a la de movimiento de iones oxígeno a través de las vacantes de oxígeno (Fig. 4.1.70 y Tabla 4.17).

7.-La dependencia de la conductividad eléctrica con la presión parcial de oxígeno, en el rango de temperatura de  $700$  a  $900^\circ\text{C}$ , se manifiesta de acuerdo con el modelo de que dicha conductividad es proporcional a la concentración de defectos creados  $[Ce^{3+}]$  y  $[Ti^{3+}]$  y que, teóricamente, debería ser proporcional a la  $P_{O_2}^{-1/6}$ . Sin embargo, dado que la reducción de  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  ocurre a más baja temperatura que la de  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  la proporcionalidad de  $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/n}$  varía desde  $P_{O_2}^{-1/6}$  a las temperaturas más bajas hasta  $P_{O_2}^{-1/4}$  o  $P_{O_2}^{-1/2}$  a la temperatura más elevada ( $900^\circ\text{C}$ ). Ello puede estar indicando que la conductividad

electrónica de tipo-n solo es predominante, aunque se detecta desde presiones parciales de oxígeno relativamente bajas, a temperaturas iguales o mayores de 900°C. Siendo esto así, se puede concluir que el mecanismo de conducción electrónica se lleva a cabo por saltos térmicamente activados de los electrones entre los cationes  $Ti^{4+}$  y  $Ti^{3+}$  y entre  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ , es decir, de *pequeño polarón*.

## 5.2.-SISTEMA $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Y_2O_3$

Mediante el estudio de las reacciones en estado sólido en composiciones del tipo  $(ZrO_2-1-3 \text{ moles } \% Y_2O_3)_x (TiO_2)_{1-x}$  donde  $x=1-20 \text{ moles } \%$ , en el rango de temperatura de 1350 a 1450°C, se ha establecido el campo de existencia de la solución sólida de circonia tetragonal en el sistema ternario  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Y_2O_3$ . La caracterización estructural, a temperatura ambiente, de las muestras sinterizadas se ha llevado a cabo mediante técnicas de DRX, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman y de absorción de rayos X (XAS). En este sentido, el entorno local de  $Ti^{4+}$  en la solución sólida de circonia ha sido estudiado mediante EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) y XANES (*X-ray absorption near edge structure*). La tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  ha sido determinada sobre muestras pulidas haciendo uso, como se menciona en el apartado 3.3.12.3, de la técnica de indentación estática, de acuerdo con el modelo de Evans y Charles, habiéndose estudiado la influencia del tamaño crítico de grano sobre la transformación *tetragonal*  $\rightarrow$  *monoclínica*.

Muestras previamente electrodadas han sido estudiadas mediante espectroscopía de impedancias en aire y en atmósfera reductoras (hasta  $10^{-18}$  Pa) entre 300 y 900°C.

Sobre la base de los resultados experimentales obtenidos, descritos ampliamente en esta memoria, se pueden avanzar las siguientes conclusiones finales:

1.-En el intervalo de temperatura de 1350 a 1450°C, la solubilidad sólida del  $TiO_2$  en circonia tetragonal está comprendida entre 11.5 y 13.5 moles %. Por encima de esta concentración aparece una segunda fase, el titanato de circonio (ZT) que coexiste con aquella. Concentraciones de  $Y_2O_3$  superiores a 3 moles %, manteniendo constante aquella concentración en  $TiO_2$ , daba lugar a la aparición de una segunda fase, la circonia cúbica, que

coexiste con la circonia tetragonal. Sin embargo, composiciones conteniendo una concentración tan baja como 1 a 1.5 moles % de  $Y_2O_3$  presentaban, a temperatura ambiente, la estructura tetragonal de circonia cuando la adición de  $TiO_2$  era tan alta como 15 moles %, lo que indica el importante papel que juega el catión  $Ti^{4+}$  en la estabilización de la estructura tetragonal. Es de especial relevancia hacer notar que la tetragonalidad ( $c/a$ ) de las nuevas soluciones sólidas ternarias de circonia es mucho más elevada que en aquellas soluciones binarias no dopadas con  $TiO_2$ , es decir, presentan una fuerte anisotropía. Los resultados obtenidos sobre las composiciones estudiadas, ver Tabla 4.18 y Figs. 4.2.1 a 4.2.6, nos han permitido establecer el diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Y_2O_3$  en la región rica en  $ZrO_2$  ver Fig. 4.2.8.

2.-La preparación de polvos cerámicos de alta reactividad, tanto por la vía convencional de mezcla de óxidos como por precipitación de  $Ti(OH)_4$  sobre las partículas de una suspensión de circonia tetragonal (YTZP), y su posterior caracterización y procesado ha permitido establecer, como aspecto más relevante, para la obtención de materiales densos ( $\sim 100\%$  de la densidad teórica), la de compactación de los mismos, de tal manera que, el tamaño y distribución de tamaños de poros es la clave para una buena sinterización. Así, compactos en verde con poros pequeños y una distribución de tamaños casi unimodal conducen, aún cuando la densidad en verde sea baja, a la obtención de materiales cerámicos teóricamente densos a temperaturas tan bajas como  $1300$ - $1350^\circ C$ , ver Figs. 4.2.12 a 4.2.14, Tabla 4.19 y Figs. 4.2.18 a 4.2.20.

3.-El entorno local del catión  $Ti^{4+}$  en las soluciones sólidas  $5TiO_2$ -YTZP y  $10TiO_2$ -YTZP, estudiado mediante espectroscopías de absorción de rayos-X (EXAFS y XANES), ha puesto de manifiesto que, al menos en la circonia tetragonal estabilizada con itria (YTZP) y dopada con 10 moles %  $TiO_2$ , el catión  $Ti^{4+}$  adopta una posición alejada del centro de simetría coordinándose, presumiblemente, con 5 iones oxígeno  $O^{2-}$  en una distribución piramidal con base cuadrada, según los datos obtenidos de los espectros XANES, ver Figs. 4.2.21 y 4.2.22. Para una menor concentración de  $TiO_2$ , es decir, en  $5TiO_2$ -YTZP, el ión  $Ti^{4+}$  prefiere una coordinación con 6 iones  $O^{2-}$  (coordinación octaédrica) produciéndose,

también en este caso, una fuerte distorsión de la estructura tetragonal de circonia.

El análisis de los espectros EXAFS para la muestra 10Ti-YTZP presenta dos distancias Ti-O diferentes, una a 1.88 Å y otra a 2.05 Å y la distancia Ti-Ti de 2.81 Å, que son mucho menor que la de Zr-Zr (3.62 Å), y la de Ti-Ti de rutilo (2.93 Å) ver Figs. 4.2.23 a 4.2.25 y Tabla 4.21. Ello nos lleva a concluir que los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  no sustituyen estadísticamente a los iones  $\text{Zr}^{4+}$  en la red tetragonal de circonia, dando lugar a la existencia de iones tetravalentes unidos a iones oxígeno con distintas fuerzas de enlace y, por tanto, a asociaciones catión-vacante de ión oxígeno, Zr-Vö y Ti-Vö, en las que dichas vacantes estarán más fuertemente unidas en el caso del  $\text{Ti}^{4+}$  que en el del  $\text{Zr}^{4+}$  lo cual comportará una menor movilidad en el caso de la asociación Ti-Vö. Además, dado el menor tamaño del radio iónico del catión  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å) frente al del catión  $\text{Zr}^{4+}$  (0.79 Å) se asume una fuerte interacción entre estos con la formación de agregados (*clusters*) que darán lugar a la formación de asociaciones más complejas -Ti-Vö-Ti-Vö-Ti-, quedando atrapadas las vacantes de iones oxígeno e impidiendo su movilidad. Aunque no se ha demostrado, sin embargo, siendo las distancias Ti-Ti medidas mucho más pequeñas que las distancias Zr-Zr, se puede concluir que se ha producido un cierto ordenamiento de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  y, que este, es suficiente para reducir la energía de deformación interna de la estructura tetragonal de la circonia generando, de esta forma, una mayor estabilidad de la solución sólida  $\text{TiO}_2$ -YTZP. Al ser esta contribución científica la primera que aparecerá en la literatura sobre circonia tetragonal dopada con  $\text{TiO}_2$ , estas conclusiones se deben tomar con cierta cautela.

4.-En las soluciones sólidas  $\text{TiO}_2$ -YTZP conforme aumenta el contenido en  $\text{TiO}_2$  se producen en los espectros IR y principalmente en las bandas Raman. Las frecuencias 259 y 642  $\text{cm}^{-1}$  de los modos Raman asociados con los enlaces de la estructura tetragonal Zr-O<sub>II</sub> y Zr-O<sub>I</sub> se desplazan hacia valores más altos conforme aumentan la concentración del óxido dopante. La variación de la frecuencia de 259  $\text{cm}^{-1}$  indica un posible acortamiento de la longitud del enlace circonio-oxígeno Zr-O<sub>I</sub> en la red de circonia tetragonal que, a su vez, coincide con una considerable disminución en el parámetro *a* de la celdilla unidad, ver Fig. 4.2.3. En cambio, la frecuencia 642  $\text{cm}^{-1}$ , que se corresponde con el enlace más largo Zr-O<sub>II</sub>, no varía grandemente con la concentración de  $\text{TiO}_2$ , lo cual está de acuerdo con una

expansión más pequeña del parámetro  $c$  de la celdilla unidad de circonia tetragonal. Estos cambios de las bandas Raman están dando una idea del grado de distorsión de la estructura tetragonal de la circonia y, de la misma manera que ocurre con la circonia tetragonal dopada con  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$ . Esto nos indica que la coordinación de los cationes a los iones oxígeno en la circonia tetragonal del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  es distinta a la que tienen en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , en donde los cationes están coordinados a ocho oxígenos. Estos resultados soportan la sugerencia hecha en la anterior conclusión sobre la posible coordinación 5 de los iones  $\text{Ti}^{4+}$ .

La determinación de las longitudes de los enlaces  $\text{Zr-O}_I$  y  $\text{ZrO}_{II}$ , teniendo en cuenta los valores de los parámetros de red, si bien con no muy buena precisión, indican también que se produce un acortamiento del enlace  $\text{ZrO}_I$  y un alargamiento del  $\text{ZrO}_{II}$ , ver tabla 4.24.

Mediante la variación lineal de las bandas Raman con el contenido de  $\text{TiO}_2$  se ha podido determinar el límite de solubilidad de este ( $\sim 13$  moles %) en YTZP, confirmando el que se había determinado mediante los parámetros de red ( $\approx 13.5$  moles %), de acuerdo con la figura 4.2.3. Este sorprendente resultado indica que la espectroscopía Raman puede ser una técnica útil para determinar los límites de solubilidad en soluciones sólidas de óxidos.

5.-Materiales de alta tenacidad ( $K_{IC} \approx 10 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), mucho mayor de la que corresponde a la circonia comercial Y-TZP Tosoh en las mismas condiciones experimentales, ver figura 4.2 35, se han podido preparar en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  mediante recocidos a alta temperatura ( $\sim 1550^\circ\text{C}$ ), mejorándose la transformabilidad tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica de estos materiales en los que, al contrario de lo que sucede en YTZP, la influencia del tamaño de grano ( $\leq 0.3 \mu\text{m}$ ) no es tan crítica. Así, materiales de circonia tetragonal estable a temperatura ambiente con tamaños de grano tan grandes como  $\sim 6 \mu\text{m}$  han podido obtenerse mediante el dopado con 5 moles % de  $\text{TiO}_2$  de YTZP. La razón de esta elevada tenacidad ha de estar en la mayor influencia que debe tener la alta tetragonalidad  $c/a$  de los materiales que las tensiones internas que provoca su expansión anisotrópica.



6.-La conductividad eléctrica total en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  en aire disminuye conforme aumenta la concentración en  $\text{TiO}_2$  que, de acuerdo con el análisis estructural hecho de la solución sólida de circonia tetragonal dopada con  $\text{TiO}_2$ , es atribuible a la inmovilización de los iones oxígeno por los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  (Fig. 4.2.43). El hecho de que la energía de activación para la conducción eléctrica a través del interior de los granos y para la conductividad total sean muy similares ( $1 \pm 0.1$  eV en ambos casos), ver tabla 4.33, está indicando que el mecanismo predominante para la conducción es el del movimiento de los iones oxígeno a través del interior de los granos de circonia. Sin embargo, cuando se comparan las conductividades de interior de grano y total estas son más dispares conforme aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$ , lo cual indica que la conductividad en borde de grano debe disminuir bastante más. Efectivamente, la energía de activación para el proceso de conducción en bordes de grano es más alta ( $1.10 \pm 0.05$  eV), lo que indica que, si como es habitual, los cationes dopantes  $\text{Ti}^{4+}$  tienden a difundir hacia los bordes de grano y estos dificultan la movilidad de los iones oxígeno, ello justificaría la mayor energía de activación para dicho proceso de conducción a la vez que una conductividad más baja.

Si bien en términos cuantitativos la explicación dada es coherente, sin embargo, los resultados obtenidos mediante las espectroscopías de absorción de rayos-X (EXAFS y XANES) y RAMAN, que son muy sensibles a los entornos locales de los cationes en la red de circonia tetragonal, indican que la introducción de  $\text{TiO}_2$  produce una fuerte distorsión local del espaciado en las proximidades de los iones  $\text{Ti}^{4+}$ . De esta manera se producen, por un lado, posiciones no equivalentes en la subred de aniones y, por otro, la distinta coordinación de los iones  $\text{Zr}^{4+}$  y de los  $\text{Ti}^{4+}$  (pentaédrica) da lugar a dos subespaciados distintos en los que las asociaciones catión-vacante de oxígeno  $\text{Zr-V}_\text{o}$  tienen una dinámica de difusión mayor que las asociaciones  $\text{Ti-V}_\text{o}$ , con lo que la movilidad global de los portadores de carga se ve disminuida o, lo que es lo mismo, la conductividad total disminuye con el aumento de la concentración de cationes  $\text{Ti}^{4+}$ .

7.-El estudio de la dependencia de la conductividad eléctrica total en circonia tetragonal YTZP con contenidos crecientes de  $\text{TiO}_2$ , indica que estos materiales se comportan como electrolitos sólidos, es decir, conductividad puramente iónica, mediante iones oxígeno,

hasta 750°C en aire y presiones parciales de oxígeno de hasta  $10^{-17}$  Pa. Por encima de aquella temperatura y conforme disminuye la presión parcial de oxígeno la conductividad total aumenta como consecuencia de la participación, cada vez más importante, de una conductividad electrónica tipo-n debida a la reducción  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  en el interior de los granos de circonia, que es donde tiene lugar el proceso de reducción. En las soluciones sólidas de circonia tetragonal YTZP dopada con  $\text{TiO}_2$  (1 a 20 moles %), la conductividad electrónica es muy significativa ya a 850°C, presiones parciales menores de  $10^{-10}$  Pa y concentración de  $\text{TiO}_2$  de, al menos, 5 moles %. La dependencia de dicha conductividad electrónica con la presión parcial de oxígeno parece estar de acuerdo con una ley exponencial próxima de  $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$  en las condiciones experimentales de la presente memoria, si bien ensayos a más altas temperaturas serían necesarios para constatar esta conclusión provisional.

## SUGERENCIAS PARA UN TRABAJO FUTURO

Dadas las dificultades para aislar y estudiar la influencia de un parámetro específico sobre la retención de la circonia tetragonal a temperatura ambiente, sería conveniente profundizar más en este área de trabajo. Mientras no se conozcan con fiabilidad los problemas que concurren en la estabilización de la circonia, la producción de materiales cerámicos de TZP estará sujeta a fenómenos difíciles de explicar y, por tanto, sometida a continuos errores.

En el caso concreto del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ , debería intentarse la preparación de nuevos materiales basados en circonia tetragonal, sobre la idea de una relación bien estudiada de óxidos dopantes con el adecuado tratamiento térmico. El uso de nuevas técnicas que permitieran conocer mejor los fenómenos de ordenamiento de corto alcance podrían conducir a la obtención de circonia tetragonal más transformable y con posibles aplicaciones tecnológicas.

Un conocimiento más profundo de los procesos de oxidación-reducción, que ocurren durante la sinterización de estos materiales, podría indicarnos su influencia sobre la creación de nuevos defectos, fundamentalmente vacantes de iones oxígeno, y su relación con la conductividad iónica en aire y en ambientes reductores, con potencial aplicación como electrodos cerámicos en pilas de combustible (SOFC), dado que su conductividad electrónica a las temperaturas de operación de estos dispositivos es considerable.

En el caso del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , dos áreas deberían merecer la atención para ser investigadas:

- Estudio de la relación estructura-tetragonalidad-propiedades mecánicas.
- Comportamiento eléctrico de estos materiales en condiciones reductoras desde el punto de vista de su posible aplicación como membranas cerámicas separadoras de gases a alta temperatura.

